ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCIV.

1897

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME VI.

2° SEMESTRE

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1897

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

pervenute all'Accademia prima del 4 luglio 1897.

Chimica. — *Sulla costituzione dell'acido canforico* (1). Nota del Corrispondente L. BALBIANO.

Ho instituito nuove esperienze sull'acido $C_8H_{12}O_5$, prodotto di ossidazione dell'acido canforico, ed in questa Nota espongo sommariamente i risultati ottenuti.

Ho studiato dapprima l'azione dell'anidride acetica per vedere se il mio acido si comportasse come l'acido levulinico e quindi se gli si potesse attribuire una costituzione lattonica, come attribuisce il Bredt a quest'ultimo (2).

L'esperienza venne condotta nel modo seguente:

Gr. 5 di acido $C_8H_{12}O_5$ si riscaldarono in bagno d'acqua, in piena ebollizione, per 8 a 10 ore in tubo chiuso con 5 cm^3 di anidride acetica. All'apertura del tubo non si notò pressione, e distillando nel vuoto a bagno maria l'acido acetico formatosi e l'eccesso di anidride acetica, rimase una massa densa vischiosa, appena colorata in giallo-bruno, che col raffreddamento indurisce e si presenta come la colofonia. Questa massa si scioglie a caldo facilmente e completamente nel cloroformio, ed addizionando alla soluzione calda volume eguale di etere di petrolio 80°-100° si separa, col raffreddamento, sotto forma di un'olio, che con un disseccamento prolungato nella stufa ad acqua si concreta in una massa solida amorfa. Non sono riuscito ad ottenerla cristallizzata e pura, ma ho potuto dimostrare che questa sostanza è l'anidride dell'acido $C_8H_{12}O_5$.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica farmaceutica della R. Università di Roma.
(2) Liebig's. Ann., T. 236, pag. 225 e T. 256, pag. 314.

Prima di tutto, per verificare che nel riscaldamento non era avvenuta trasposizione degli atomi di carbonio, ho trattato una porzione di questa sostanza con acqua, nella quale si scioglie lentamente e stentatamente, ed ho accelerato la soluzione colla quantità teorica di idrato sodico, in modo da avere una soluzione perfettamente neutra, e quindi ho riscaldato con un leggero eccesso di soluzione al 30 % di cloruro di calcio. S'è depositato il sale di calcio $C_8H_{10}O_5Ca$, $2H^2O$ caratteristico che ho analizzato.

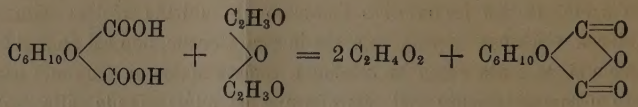
	trovato	calcolato
H^2O	13,66	13,74
Ca	17,74	17,69

Il resto della sostanza ho sciolto in benzina calda ed alla soluzione ho aggiunto un leggero eccesso di β.naftilamina, indi fatto bollire a ricadere per mezz'ora, poi diluito la massa con 5 a 6 volumi di etere, ed estratto l'eccesso di naftilamina con acido cloridrico diluito. L'estratto etereo, lavato prima con acqua, venne in seguito agitato ripetutamente con soluzione di carbonato sodico al 10 % e le acque sodiche, liberate dall'etere, vennero acidificate con leggero eccesso di acido cloridrico. L'aggiunta dell'acido fa precipitare una sostanza bianca in fiocchi cristallini, che raccolta su filtro e lavata con acqua fredda fino ad eliminazione di cloruri, venne ricristallizzata dall'alcool diluito bollente.

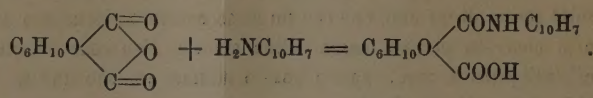
Analisi

	trovato	calc. $C_{18}H_{19}NO_4$
C:	69,13	69,00
H	6,34	6,07
N:	4,40	4,47

Si scioglie nei carbonati alcalini ed è insolubile negli acidi; perciò è il β.naftiloacido derivante dall'anidride dell'acido $C_8H_{12}O_5$; e ne deduco che l'anidride acetica ha reagito secondo l'equazione



e successivamente



Il naftiloacido cristallizza dall'alcool acquoso in belle laminette bianche, splendenti, untuose, che riscaldate in tubicino di vetro fondono decomponendosi a 178° cominciando a raggrupparsi a 168°. Riscaldato a 180° elimina

acqua e si trasforma nella naftilimide corrispondente, che finora ho potuto ottenere solo sotto forma di una sostanza resinosa e che perciò non ho analizzato.

Azione degli idracidi.

L'acido $C_8H_{12}O_5$ riscaldato in tubo chiuso per 12 ore a 130°-140° con soluzione acquosa di acido cloridrico della densità 1,19 rimase inalterato. La soluzione acquosa di acido bromidrico d:1,50 nelle stesse condizioni dà acido trimetilsuccinico ed ossido di carbonio.

L'esperienza venne condotta nel modo seguente:

Gr. 5 di acido $C_8H_{12}O_5$ si riscaldarono per 14 ore a 120°-140° in tubo chiuso, in cui s'era fatto il vuoto mediante una buona pompa a mercurio, con 50 cm^3 di acido bromidrico d:1,50. Si aprì il tubo in modo da poter raccogliere i gas e si riconobbe l'ossido di carbonio alla fiamma azzurra, caratteristica, che produce nell'abbrucciare. Nel tubo s'era depositato un acido ben cristallizzato, che raccolto a parte, venne ricristallizzato dall'acqua. Fonde a 147°-148° come l'acido trimetilsuccinico e l'analisi confermò la sua composizione

	trovato	calc. p. $C_7H_{12}O_4$
C	52,57	52,50
H	7,65	7,50.

Da 5 gr. di acido $C_8H_{12}O_5$ se ne ottenne gr. 2,5 e nella soluzione bromidrica rimase il rimanente acido $C_8H_{12}O_5$ inalterato, che si estrasse con etere e si analizzò sotto forma di sale di calcio.

Un'importanza speciale ha lo studio dell'azione dell'acido cianidrico, perchè l'addizione di HCN è ancora la reazione che caratterizza meglio il carbonile acetonico. L'esperienza si fece nelle condizioni seguenti:

Gr. 5 di acido $C_8H_{12}O_5$ sciolti in 10 cm^3 di acqua ed addizionati di gr. 1,732 di cianuro potassico purissimo, sciolti in 5 cm^3 di acqua. Le quantità adoperate sono nei rapporti dei pesi molecolari. Nel mischiare le due soluzioni si nota un leggero riscaldamento. Si abbandonò la miscela alla temperatura ordinaria per 24 ore in boccia tappata, e non avendo notato cambiamento, si aggiunse poco a poco e raffreddando, cm^3 25 di acido cloridrico contenente gr. 0,04 di acido per centimetro cubo, cioè la quantità di acido cloridrico necessaria per trasformare in cloruro il cianuro potassico adoperato. Dopo 8 giorni la miscela tenuta in boccia tappata non aveva subìto modificazione, se non una leggerissima tinta giallognola. Si versò in matraccio, si lavò ripetute volte con acqua distillata ed il tutto si sottomise alla distillazione, raccogliendo nel pallone collettore all'incirca la metà dell'intero liquido. Il dosamento dell'acido cianidrico, fatto su parte aliquota, dimostrò che nel distillato erano passati gr. 0,695 di acido cianidrico, mentre da gr. 1,732 di cianuro potassico se ne sarebbe dovuto ottenere gr. 0,718.

Il liquido rimasto nel pallone distillatore si saturò esattamente con idrato sodico e la soluzione si trattò con cloruro di calcio al 30 %. Si depositò il sale caratteristico $C_8H_{10}O_5Ca$, $2H_2O$

Anallsi

	trovato	calcolato
H^2O	13,61	13,74
Ca	17,85	17,89.

Le acque madri concentrate depositarono una nuova piccola quantità dello stesso sale.

Analisi

	trovato	calcolato
H^2O	13,55	13,74
Ca	17,97	17,69.

In tutto si ottenne gr. 5,9 di sale secco che corrispondono a gr. 4,9 di acido $C_8H_{12}O_5$, locchè dimostra che nelle condizioni sudescritte l'acido cianidrico non si è addizionato.

Azione dei composti alogenati del fosforo.

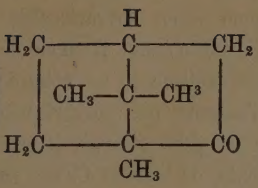
Si sciolse l'acido $C_8H_{12}O_5$ nel tricloruro di fosforo e sulla soluzione si fece reagire un grande eccesso di pentacloruro di fosforo, indi si trattò il prodotto della reazione con ghiaccio. Riservandomi di pubblicare in dettaglio le modalità dell'esperienza, dirò solo che i prodotti della reazione furono, in gran quantità acido inalterato e piccole quantità di acido trimetilsuccinico. Nello stesso modo seguì l'azione del pentabromuro di fosforo sulla soluzione nel tribromuro dell'acido $C_8H_{12}O_5$. Solo in questo caso il prodotto predominante fu l'acido trimetilsuccinico e si riottenne piccola quantità di acido inalterato. In nessun caso si potè isolare un composto alogenato dell'acido $C_8H_{12}O_5$.

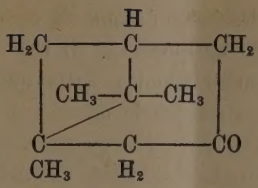
Conclusioni.

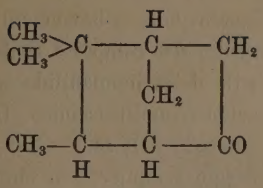
Le formole di costituzione proposte per spiegare il comportamento e le trasformazioni svariate della canfora e dell'acido canforico sono nnmerose [26] e non è qui il caso di trascriverle tutte, tanto più che un elenco critico e completo fino al 1895 si trova nella Memoria di Ossian Aschan, *Structur und stereochemische Studien in der Camphergruppe* (Acta Societatis scientiarum Fennicae T 21). Le formole dell'acido canforico che in questi ultimi anni incontrarono maggior favore presso i chimici, e sulle quali s'impegnerà la discussione più viva nel prossimo congresso dei naturalisti tedeschi a Braunsweig, sono quelle proposte dal Bredt (1), dal Tiemann (2) e dal Wagner (3).

(1) Berl. Ber., 27, pag. 2092.
(2) Berl. Ber., 28, pag. 1087.
(3) Bull. Soc. chim. de Paris. III serie, T, 16. pag. 1839.

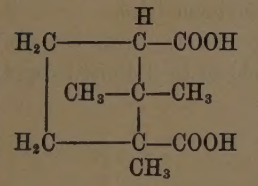
Canfora



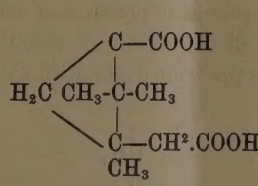




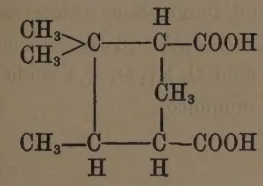
Acido canforico



Bredt



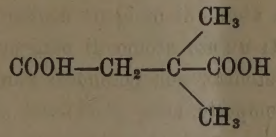
Wagner



Tiemann

Mi sia permesso ora riepilogare gli studî, che da quattro anni continuo sulla decomposizione graduale dell' acido canforico, mediante una blanda ossidazione, e tanto più mi credo in dovere di far ciò, in quanto che il Wagner ha proposto la sua formola per conciliare i risultati ottenuti da me nell' ossidazione dell' acido canforico, cogli altri prodotti di ossidazione della canfora come l' acido canforonico e canfanico.

Dopo una serie di tentativi (1) ho stabilito che il prodotto principale dell' ossidazione alla temperatura ordinaria dell' acido canforico col permangato potassico in soluzione alcalina è un' acido $C_8 H_{12} O_5$ (2); inoltre si formano piccole quantità di acido canforonico, di acido canfanico, di acido trimetilsuccinico e di altri acidi non ben definiti. Naturalmente la mia attenzione si portò sul prodotto principale, che rappresenta il 27-28% dell' acido canforico che subisce l' azione ossidante, e la prima reazione che mi guidò nello schiarire la costituzione di questa nuova sostanza, fu la riduzione con acido jodidrico. In questa reazione si formano due acidi $C_8 H_{14} O_4$ e $C_8 H_{12} O_4$, il primo dei quali per ossidazione col misto cromico dette l' acido dimetilsuccinico assimetrico (3).

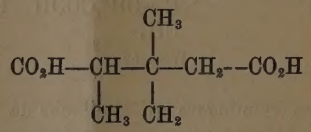


L' acido $C_8 H_{12} O_4$ è un' acido lattonico monobasico.

(1) Rend. Acc. Lincei, 1892.
(2) Rend. Acc. Lincei, 1893.
(3) Berl. Ber. T. 27-2135, T. 28-1506.

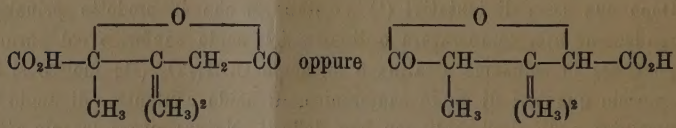
In una serie di trasformazioni riuscii a togliere all'acido $C_8H_{12}O_5$ per mezzo della p-bromofenilidrazina un'atomo di ossigeno e per sovrariscaldamento del composto azotato una molecola di CO^2 [1] ed ottenni il mononitrile della bromanilide trimetilsuccinica, dalla quale facilmente si ottenne acido trimetilsuccinico. Lo stesso acido ottenne il Tiemann per sovrariscaldamento dell'acido $C_8H_{12}O_5$ [2], ed in questa Nota ho fatto rilevare il passaggio semplice, con eliminazione di ossido di carbonio, dall'acido $C_8H_{12}O_5$ all'acido trimetilsuccinico sotto l'influenza dell'acido bromidrico.

Tutte queste reazioni ci permettono di stabilire con sicurezza che l'acido $C_8H_{14}O_4$ è l'acido α-$\beta\beta$ trimetilglutarico (acido metil-2-dimetil-3-pentandioico),



e che gli 8 atomi di carbonio dell'acido $C_8H_{12}O_5$ conservano lo stesso scheletro dell'acido trimetilglutarico.

All'acido lattonico $C_8H_{12}O_4$ spetterà perciò una delle due formole



Stabilito lo scheletro degli atomi di carbonio dell'acido $C_8H_{12}O_5$, rimane a definire il modo di concatenazione dei 5 atomi di ossigeno.

Prima di tutto osservo che il composto $C_8H_{12}O_5$ è un'acido bibasico, come lo dimostrano gli eteri metilico ed etilico, i sali di calcio, di bario e l'anidride da me preparati; il sale neutro ed acido di ammonio, il sale diargentico, ed il saggio alcalimetrico fatti dal Tiemann; perciò il problema si semplifica, essendo quattro atomi di ossigeno contenuti nella molecola sotto forma di due carbossili. Il quinto atomo di ossigeno può essere sotto forma;

a) di carbonilo acetonico, non potendosi ammettere un carbonilo aldeidico pell'origine del composto.

b) lattonica

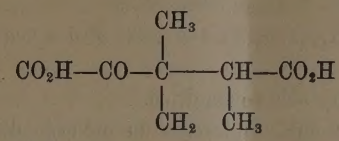
c) ossidrilica

d) di ossido alchilico.

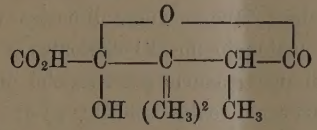
(1) Gaz. chim. It. 1896, pag. 52; Rend. Lincei, 1897.

(2) Berl. Ber. T. 28 pag. 2151.

La costituzione chetonica dell' acido può solo essere espressa dallo schema



come quella lattonica dallo schema

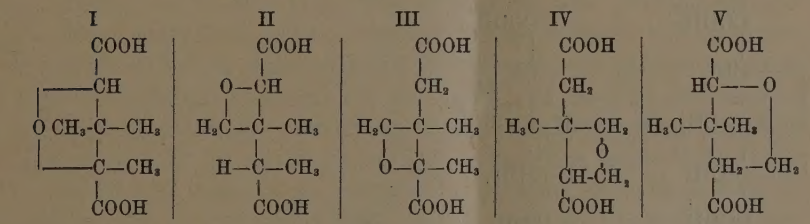


non tenendo conto delle isomerie stereochimiche possibili.

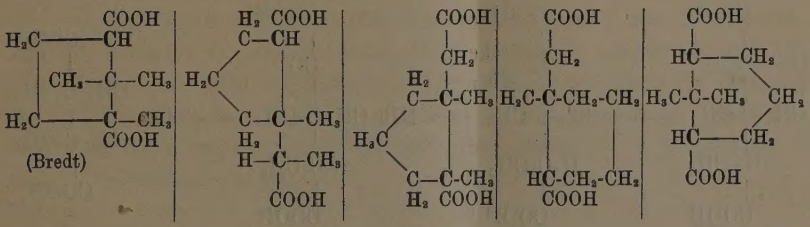
La costituzione ossidrilica può essere espressa da 6 forme a nucleo trimetilenico e da 3 forme a nucleo tetrametilenico, che per brevità non scrivo.

Finalmente la costituzione ad ossido alchilico può essere espressa dai seguenti schemi. (Vedi 1ª linea).

Acidi ad ossigeno ad ossido alchilico.



Acidi canforici.



La formola lattonica non trova conferma nei fatti, perchè, come ho dimostrato in questa Nota, l' anidride acetica non dà un' acetilderivato come fa l' acido levulinico, pel quale il Bredt ammette una costituzione lattonica.

Le formole ossilidriche parimenti non trovano un' appoggio nell' azione dei composti alogenati del fosforo. Questi acidi sarebbero dicarboacidi del trimetilene o del tetrametilene idrossilati, perciò non vi è ragione che da essi non si avesse la reazione normale, e quindi produzione di dicarboacidi alogenati.

La formola chetonica, che è quella sostenuta dal Tiemann e dal Wagner, non trova parimenti una conferma nei fatti.

1° L'acido $C_8 H_{12} O_5$ ed il suo etere etilico non si idrogenano coll'alluminio amalgamato.

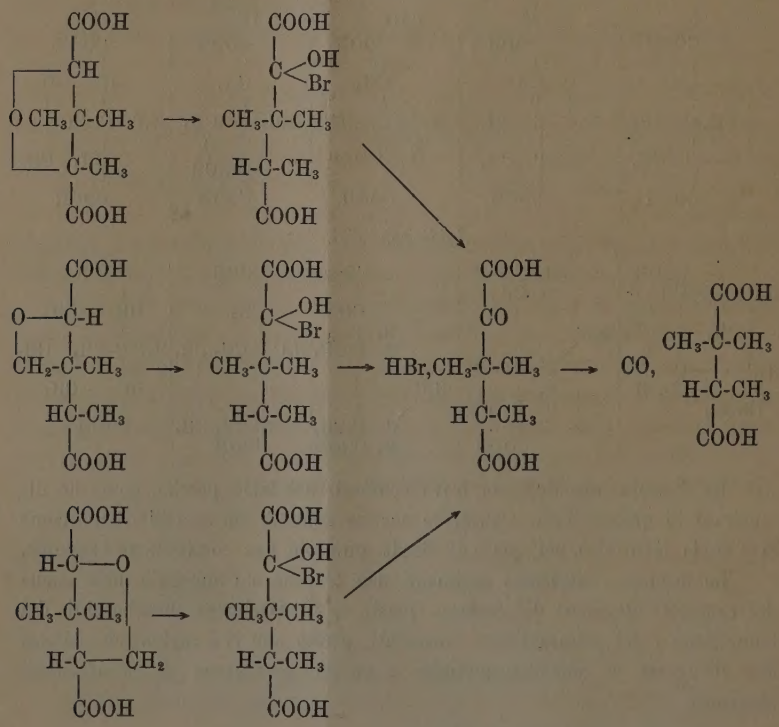
2° Non addiziona acido cianidrico.

3° Dà colla p-bromofenilidrazina un prodotto di addizione, ma il suo etere etilico non reagisce nè coll'idrossilamina, nè colla p-bromofenilidrazina.

La mancanza delle due prime reazioni dimostra nettamente che nella molecola non può essere contenuto un CO chetonico.

La reazione 3ª è poi una reazione positiva, che dimostra l'esistenza di un'ossido alchilico; l'ossigeno diventa ossidrile ed il residuo della p-bromofenilidrazina si salda alla valenza lasciata libera dall'ossigeno.

Le 5 forme di isomeri chimici esprimenti questa funzione si possono ridurre a tre, quando si consideri il passaggio dell'acido, $C_8 H_{12} O_5$ all'acido trimetilsuccinico sotto l'influenza dell'acido bromidrico. Secondo gli schemi III e IV questo passaggio non è effettuabile, mentre gli schemi I, II e V lo spiegano in modo semplice, dipendente dall'attitudine addizionante più manifesta nell'acido bromidrico che nel cloridrico



Anzi, confrontando i due fatti, che colla soluzione di acido bromidrico la scissione di ossido di carbonio si ha alla temperatura di 140°, mentre in presenza di acido cloridrico alla stessa temperatura l'acido $C_8 H_{12} O_5$ rimane inalterato, e che coll'acido bromidrico che si sviluppa dall'azione del pentabromuro di fosforo la stessa scissione si ha alla temperatura del bagno maria, si sarebbe quasi autorizzato a dubitare che l'acido chetonico non possa esistere libero, ma dia subito, separando ossido di carbonio, l'acido trimetilsuccinico.

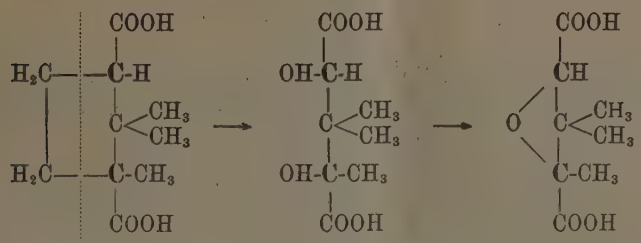
Stabilito che i fatti sperimentali portano alla conclusione che soltanto l'ossigeno sotto forma di ossido alchilico, serva a spiegare il comportamento dell'acido $C_8 H_{12} O_5$, vediamo quale dei tre schemi sia da adottarsi per spiegare logicamente le sue relazioni coll'acido canforico.

Ossian Aschan nella Memoria sopracitata ha dedotto dallo studio degli acidi canforici isomeri che: *nelle molecole degli acidi canforici le condizioni che producono la loro attività ottica sono collegate coi carboni del nucleo* (pag. 89), ed una seconda regola ancora più importante: *l'acido canforico contiene per l'assimetria della molecola due atomi di carbonio assimetrici* (pag. 90).

Nella linea 2ª della tavola sono inscritti gli acidi canforici derivanti dai diversi acidi $C_8 H_{12} O_5$ e si vede che solo gli schemi I e V soddisfano alla prima delle due regole dell'Aschan, ma mentre lo schema I soddisfa pienamente alla seconda regola e fa prevedere l'esistenza di sei acidi canforici stereoisomeri, cioè quattro otticamente attivi e due racemi, il che è conforme all'esperienza, lo schema V, possedendo la molecola un piano di simmetria, il numero degli isomeri viene ridotto a 3, due attivi ed un racemo, non essendo ancora ben stabilito in questo caso, se esista un quarto isomero inattivo per compensazione interna.

Ora dal lavoro analitico dell'Aschan risulta provato sperimentalmente che gli isomeri acidi canforici isolati, sono appunto in numero di sei.

Ma un'altro fatto viene ancora in appoggio della scelta dello schema I per l'acido canforico. È molto probabile che la formazione dell'acido $C_8 H_{12} O_5$ abbia luogo per disidratazione di un composto $C_8 H_{14} O_6$ che si origina nel modo seguente.



Ora la reazione di ossidazione si porta su tutti e due gli atomi di carbonio assimetrici e quindi si formano in egual quantità gli isomeri attivi in senso contrario, ossia i racemi, epperciò l'acido $C_8 H_{12} O_5$ che ne risulta dovrà essere inattivo, quantunque derivi da un composto attivo; e difatti la soluzione acquosa al 10 % di quest'acido ed il suo etere etilico sono completamente inattivi.

L'esperienza c'insegna adunque che si può spiegare in modo semplice e razionale la formazione dell'acido $C_8 H_{12} O_5$ ed i suoi derivati per blanda ossidazione dell'acido canforico, senza ricorrere a delle ipotetiche trasposizioni molecolari, solo quando si adotti per quest'ultimo la formola di costituzione proposta dal Bredt.

Geodesia. — *Sulla teoria delle proiezioni quantitative.* Nota di V. Reina, presentata dal Socio V. Cerruti.

L'elemento lineare dell'ellissoide di rotazione terrestre, riferito alle coordinate geografiche $\varphi\,\theta$, è dato dalla formola

$$ds^2 = \varrho^2 d\varphi^2 + r^2 d\theta^2 ,$$

dove ϱ è il raggio di curvatura del meridiano, r il raggio del parallelo. L'elemento lineare del piano riferito ad un sistema di coordinate ortogonali isoterme uv, è espresso da

$$ds'^2 = \lambda^2 (du^2 + dv^2) .$$

Si ottiene, come è noto, una rappresentazione quantitativa dell'ellissoide sul piano, stabilendo fra $u\,v\,\varphi\,\theta$ tali due relazioni o corrispondenze per cui si abbia

$$\frac{\partial u}{\partial \varphi}\frac{\partial v}{\partial \theta} - \frac{\partial u}{\partial \theta}\frac{\partial v}{\partial \varphi} = \frac{k\varrho r}{\lambda^2} , \tag{1}$$

nella quale la costante k rappresenta il *modulo di riduzione superficiale.*

Il *modulo di riduzione lineare* m della rappresentazione è dato dalla formola

$$m^2 = \frac{e}{\varrho^2}\operatorname{sen}^2\alpha + \frac{2f}{\varrho r}\operatorname{sen}\alpha\cos\alpha + \frac{g}{r^2}\cos^2\alpha , \tag{2}$$

dove α denota l'angolo che l'elemento lineare, spiccantesi da un punto qualunque dell'ellissoide, forma col parallelo passante per quel punto, mentre i coefficienti $e\,f\,g$ hanno le seguenti definizioni

$$e = \lambda^2\left\{\left(\frac{\partial u}{\partial \varphi}\right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial \varphi}\right)^2\right\} \quad f = \lambda^2\left(\frac{\partial u}{\partial \varphi}\frac{\partial u}{\partial \theta} + \frac{\partial v}{\partial \varphi}\frac{\partial v}{\partial \theta}\right) \quad g = \lambda^2\left\{\left(\frac{\partial u}{\partial \theta}\right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial \theta}\right)^2\right\} .$$

Le due direzioni principali o, in altri termini, le due direzioni dell'ellissoide che si mantengono ortogonali nella rappresentazione, sono definite dai valori di α che annullano la derivata del secondo membro della (2), e sono quindi da ricavarsi dall'equazione

$$\operatorname{tg} 2\alpha = \frac{\frac{2f}{\varrho r}}{\frac{g}{r^2} - \frac{e}{\varrho^2}}.$$

Se si vuole che in ogni punto dell'ellissoide le direzioni principali coincidano con quelle dei paralleli e dei meridiani, dovrà essere $f = 0$, ossia

$$\frac{\partial u}{\partial \varphi}\frac{\partial u}{\partial \theta} + \frac{\partial v}{\partial \varphi}\frac{\partial v}{\partial \theta} = 0. \tag{3}$$

Questa equazione, congiunta colla (1), definisce quindi le proiezioni quantitative nelle quali i paralleli ed i meridiani sono rappresentati da un doppio sistema di curve ortogonali. Tali proiezioni vennero già studiate da Korkine il quale fece dipendere il problema da una equazione alle derivate parziali del secondo ordine, della quale effettuò l'integrazione (1).

Qui ci proporremo il seguente problema, non contemplato nel lavoro di Korkine, ed al quale sarebbe difficile rispondere in base alle formole ivi stabilite: *Ricercare le proiezioni quantitative nelle quali i paralleli ed i meridiani sono rappresentati da due famiglie di linee ortogonali isoterme.*

Riferendo il piano ai parametri isometrici u e v di tali due famiglie di linee, le equazioni (1) e (3) dovranno essere soddisfatte quando vi si ponga

$$u = u(\varphi) \qquad v = v(\theta).$$

Con ciò la (3) risulterà identicamente soddisfatta, la (1) assumerà la forma

$$\frac{du}{d\varphi}\frac{dv}{d\theta} = \frac{k\varrho r}{\lambda^2}, \tag{4}$$

e questa non potrà essere soddisfatta se non nel caso in cui il secondo membro si riduca al prodotto di una funzione della sola φ per una funzione della sola θ o, ciò che è equivalente, se non nel caso in cui si abbia

$$\lambda^2 = f_1(u)\, f_2(v).$$

Perchè l'assunto sistema di curve ortogonali isoterme del piano sia atto a rappresentare i paralleli ed i meridiani in una proiezione quantitativa, occorre che l'elemento lineare, ad esso riferito, si presenti sotto la forma

$$ds'^2 = f_1(u)\, f_2(v)\,(du^2 + dv^2).$$

(1) A. Korkine, *Sur les cartes géographiques.* Math. Ann., Bd. XXXV 1890.

Ora si ottengono tutti i sistemi ortogonali isotermi del piano ponendo

$$x + iy = \psi_1(u + iv) \qquad x - iy = \psi_2(u - iv) ,$$

indicandosi qui con ψ_2 ciò che diventa la funzione ψ_1 quando si cambi i in $-i$ non solo nell'argomento, ma anche, eventualmente, nei coefficienti della funzione. Differenziando le due relazioni e moltiplicandole si ottiene

$$ds'^2 = dx^2 + dy^2 = \psi_1' \, \psi_2' \, (du^2 + dv^2) .$$

La funzione ψ che determina il doppio sistema di linee dovrà dunque esser tale che si abbia

$$\psi_1'(u + iv) \, \psi_2'(u - iv) = f_1(u) \, f_2(v) .$$

Se si pone per semplicità

$$w_1 = u + iv \qquad w_2 = u - iv ,$$

si prende il logaritmo dei due membri della relazione e si deriva una prima volta rispetto ad u ed una seconda rispetto a v, si ottiene

$$\frac{d^2}{dw_1^2} \log \psi_1'(w_1) = \frac{d^2}{dw_2^2} \log \psi_2'(w_2) .$$

Ma l'eguaglianza fra questi due rapporti, dipendenti da variabili diverse, non può sussistere a meno che entrambi non si riducano a una costante. Indicandola con $2C$ e tralasciando gli indici, dovrà dunque aversi, in generale,

$$\frac{d^2}{dw^2} \log \psi'(w) = 2C ,$$

ed integrando

$$\psi(w) = A \int e^{Cw^2 + C'w} dw + B .$$

I sistemi ortogonali isotermi del piano atti a rappresentare i paralleli ed i meridiani, in una proiezione quantitativa dell'ellissoide terrestre, sono dunque tutti e soli quelli definiti dalla relazione

$$(5) \qquad x \pm iy = A \int e^{C(u \pm iv)^2 + C'(u \pm iv)} \, d(u \pm iv) + B .$$

Di qui si ricava

$$ds'^2 = dx^2 + dy^2 = A^2 \, e^{2C(u^2 - v^2) + 2C'u} \, (du^2 + dv^2) ,$$

e quindi la forma necessaria del coefficiente λ^2 sarà

$$\lambda^2 = A^2 \, e^{2u(Cu + C')} \, e^{-2Cv^2} .$$

L'equazione differenziale (4) diverrà

$$\frac{du}{d\varphi}\frac{dv}{d\theta} = \frac{k\varrho r}{A^2 e^{2u(Cu+C')} e^{-2Cv^2}}$$

e potrà scindersi nelle due alle derivate parziali

$$(6) \qquad \begin{cases} e^{2u(Cu+C')}\dfrac{du}{d\varphi} = A_1 k\varrho r \\ e^{-2Cv^2}\dfrac{dv}{d\theta} = A_2 \end{cases} \qquad \left(A_1 A_2 = \frac{1}{A^2}\right).$$

Se si suppone $C = C' = 0$, la (5) diviene

$$x \pm iy = A(u \pm iv) + B.$$

I due sistemi di rette paralleli ai due assi ortogonali sono dunque atti a risolvere il problema proposto e le (6) dànno

$$u = A_1 k \int \varrho r\, d\varphi + B_1, \qquad v = A_2\theta + B_2$$

che sono le formole corrispondenti alle *proiezioni cilindriche quantitative* (1).

Supponendo nella (5) $C = 0$ si ottiene

$$x \pm iy = \frac{A}{C'} e^{C'(u \pm iv)} + B,$$

ossia, ritenendo per semplicità $A = C' = 1$, $B = 0$

$$u \pm iv = \log(x \pm iy)$$

$$u = \log\sqrt{x^2 + y^2} = \log R \qquad v = \operatorname{arc\,tg}\frac{y}{x} = \Theta.$$

Le linee isoterme così definite, atte a fornire una nuova soluzione del problema, non sono altro che i cerchi $R = \text{cost}$ col centro nell'origine, ed i raggi $\Theta = \text{cost}$ uscenti dall'origine stessa. Le (6) diventano in questo caso

$$e^{2u}\frac{du}{d\varphi} = A_1 k\varrho r \qquad \frac{dv}{d\theta} = A_2 \qquad (A_1 A_2 = 1)$$

quindi, integrando, si ottiene

$$e^{2u} = 2A_1 k \int \varrho r\, d\varphi + B_1, \qquad v = A_2\theta + B_2$$

ossia

$$R^2 = 2A_1 k \int \varrho r\, d\varphi + B_1, \qquad \Theta = A_2\theta + B_2$$

che sono le formole corrispondenti agli *sviluppi conici quantitativi* (2).

(1) Cfr. Matteo Fiorini, *Le proiezioni delle carte geografiche*. Bologna 1881, pag. 492.
(2) Op. cit., pag. 470.

Vano riuscirebbe il tentativo di risolvere il problema proposto cogli altri sistemi più usitati di coordinate curvilinee isoterme (coordinate ellittiche, sistema delle lemniscate e delle iperboli ortogonali ecc.) nessuno di essi rientrando nella relazione (5).

Le precedenti conclusioni, enunciate per l'ellissoide di rotazione terrestre, valgono invariate per ogni altra superficie di rotazione.

Fisica. — *Sulle cariche elettrostatiche generate dai raggi catodici* (1). Nota di QUIRINO MAJORANA, presentata dal Socio BLASERNA.

Una delle proprietà più caratteristiche dei raggi catodici, è quella di generare delle cariche elettriche sopra i corpi da essi colpiti. È infatti risaputo da chiunque abbia sperimentato con dei tubi di Crookes, che le pareti anticatodiche di questi si elettrizzano fortemente, quando essi sono in azione. Basta avvicinare un dito a quelle pareti, per trarne scintille lunghe parecchi millimetri. La lunghezza di queste scintille decresce considerevolmente e può anche annullarsi, deviando i raggi catodici mediante un magnete. Sembra dunque assai naturale attribuire a queste radiazioni, la formazione di quelle cariche elettriche.

Il fenomeno indicato è stato oggetto di studio da parte di molti fisici, specie dopo la notevole scoperta di Röntgen. Secondo l'ipotesi di Crookes, sulla natura dei raggi catodici, che cioè questi debbano essere costituiti da particelle materiali cariche di elettricità negativa, i corpi neutri colpiti da quei raggi, dovrebbero venire caricati negativamente. E difatti le esperienze eseguite da taluni fisici hanno confermato questa semplice supposizione. Così Wiedemann, Perrin, e recentemente McClelland. Ma risultato contrario fu ottenuto in alcune esperienze eseguite da non molto da Battelli e Garbasso, i quali trovano che i corpi colpiti dai raggi catodici si caricano *positivamente*.

Da qualche mese io ho intrapreso uno studio sulla *determinazione della velocità dei raggi catodici*; ed è mia intenzione di trovare il valore di questa velocità, servendomi appunto delle cariche elettriche generate sui corpi colpiti. Non è dunque oggetto questa Nota di conciliare le divergenze delle osservazioni dei varî fisici, ma solo di studiare il fenomeno accennato nelle condizioni in cui mi son posto, per fare la determinazione di cui più sopra ho detto. Dirò dunque ora di risultati che valgono esclusivamente per il caso in cui si sperimenti come verrà indicato, e dopo che in Note posteriori a questa, avrò detto dei risultati ottenuti nella ricerca della velocità dei raggi catodici, mi propongo di studiare definitivamente la questione delle cariche elettriche generate da quei raggi.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto Fisico della R. Università di Roma.

Uno dei tubi adoperati per le attuali ricerche, è quello indicato nella figura 1. Esso ha un catodo centrale *C* costituito da un disco di alluminio

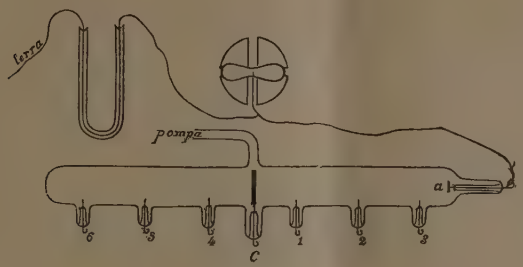


Fig. 1 1 : 6

di diametro poco inferiore a quello interno del tubo di vetro. A destra e a sinistra del catodo è disposta una doppia serie di anodi filiformi 1, 2, 3 . . . 6. Ad una delle estremità del tubo, che costituiscono le due pareti anticatodiche, si trova un dischetto di alluminio *a*, il quale raccoglie delle cariche elettriche, quando il tubo funziona. Queste cariche vengono esaminate servendosi di un elettrometro di Mascart, il cui ago viene posto in comunicazione col disco *a* e con un estremo di un tubo capillare riempito di alcool assoluto, di cui l'altro estremo è posto a terra. Le due coppie opposte dei quadranti dell'elettrometro sono poste in comunicazione con i poli di una pila Warren de La Rue di 20 elementi. In queste condizioni, se il tubo di scarica è evacuato, ed è traversato dalla scarica periodica di un rocchetto di induzione, l'ago dell'elettrometro subisce una deviazione costante la quale è dovuta sempre ad una *carica positiva*; e ciò qualunque sia l'anodo che venga adoperato insieme al catodo *C*. Il valore di questa deviazione è variabile con la rarefazione interna del tubo; e non appena il funzionamento del rocchetto viene interrotto, l'ago ritorna allo zero, grazie all'uso del tubo capillare con alcool posto a terra.

Avrei potuto fare una valutazione del valore assoluto di queste cariche, ma tale studio sarebbe stato talmente legato alle speciali dimensioni dell'apparecchio, del rocchetto adoperato, e al numero delle interruzioni dato da questo, che non avrebbe presentato nessun interesse di indole generale. Ho quindi preferito cercare e scegliere quelle condizioni per le quali le misure si potessero fare nel modo più possibilmente sicuro e costante da una volta all'altra. Per ottenere ciò ho adoperato un rocchetto di induzione di media grandezza, con interruttore a martelletto animato da 3 o da 4 accumulatori elettrici.

Un primo studio che si può fare adoperando l'apparecchio descritto, è quello della variabilità della carica col cambiare della rarefazione interna.

Il tubo di scarica è permanentemente unito alla pompa. Questa è a mercurio, automatica del tipo Raps e ad esaurimento successivo. Benchè presenti lo svantaggio di non possedere un manometro indicatore, pure in simili ricerche è assai utile per la rapidità con cui essa lavora. Ma un criterio che, se si vuole non è esattissimo, ma in ogni modo abbastanza approssimato per conoscere la rarefazione interna, è quello che risulta dalle considerazioni seguenti.

Come prima operazione il tubo di scarica descritto è stato vuotato sino alle rarefazioni studiate da Hittorf, e successivamente riempito di aria secca. Questa operazione è stata ripetuta più volte (otto o dieci), mentre la scarica del rocchetto circola nel tubo, e ciò scegliendo come catodo sempre il disco *C*, e come anodo uno qualunque degli elettrodi filiformi 1, 2, 3 . . . 6, od anche il disco *a*. Lo scopo di questo procedimento è stato di scacciare tutte le materie gassose occluse nei varî elettrodi; talchè mentre le prime volte occorreva che la pompa lavorasse delle ore per procedere alla evacuazione, in fine bastavano pochi colpi di pompa per raggiungere le massime rarefazioni. È in queste condizioni che, con la conoscenza del numero dei colpi di pompa si può determinare la pressione interna nel tubo da vuotare, non intervenendo allora cause perturbatrici. Dalla conoscenza del volume del recipiente della pompa che si riempie di mercurio, e di quello del tubo da vuotare con accessorî (vaso essiccatore, tubi adduttori, ecc.) ho potuto calcolare che la pressione, per ogni colpo del bilanciere automatico di cui è fornita la pompa Raps, si abbassa a $^5/_8$ circa del suo valore. Quindi basta elevare questa quantità ad una potenza eguale al numero dei colpi di bilanciere e moltiplicarla per il valore originario della pressione, per ottenere il nuovo valore di questa.

Ora prima che il bilanciere della macchina venga posto in azione, la pressione nell' interno del tubo è eguale a quella data dal manometro unito alla pompa ad acqua, la quale serve ad ottenere la prima rarefazione. Questo valore, nella esperienza di cui ora riporterò i risultati era di 23 millimetri di mercurio circa. Si vede dunque che il numero x dei colpi di bilanciere, necessarî per arrivare ad una rarefazione per esempio di un millesimo di millimetro è dato dalla espressione:

$$23 \cdot (^5/_8)^x = 0{,}001.$$

Da cui $x = 21$, circa.

Ciò premesso scegliendo *C* come catodo, e l' elettrodo 1 come anodo, ho potuto osservare le varie deviazioni subite dall' ago dell' elettrometro per rarefazioni crescenti.

Nella tabella seguente sono riportate le medie di talune delle osservazioni fatte, e nell'ultima colonna figurano i valori delle deviazioni stesse, quando sul tratto del tubo compreso tra C ed *a* si fa agire un potente elettromagnete, in guisa che i raggi catodici non investano più il disco *a*.

Colpi del bilanciere	pressione mm.	deviazioni (parti della scala) senza magnete	col magnete
0	23	0	0
6	1,4	3	3
9	0,33	28	6
12	0,082	93	15
15	0,020	144	18
18	0,0049	185	24
21	0,0011	197	25
24	0,00029	fuori della scala	29

Da questa tabella si deduce che le cariche elettriche generate sul disco *a* dalla scarica elettrica traversante il tubo, vanno rapidamente crescendo col diminuire della pressione nell'interno dell'apparecchio; e propriamente esse divengono massime, quando la rarefazione è tale che nell'interno del tubo si abbia una intensa produzione di raggi catodici.

L'ultima colonna della stessa tabella conferma la supposizione che quelle cariche elettriche sieno realmente dovute ai raggi catodici. Infatti il valore che esse assumono, è molto minore quando quei raggi vengono deviati con la calamita. Ed è interessante notare che, mentre per la pressione di $1^{mm},4$ la deviazione dell'elettrometro è la stessa tanto che il magnete agisca o no, per pressioni minori, e segnatamente per quelle in cui la produzione dei raggi catodici è abbondante, la lettura che si fa sull'elettrometro può essere anche solo un ottavo quando si deviino i raggi catodici.

Risultati analoghi ai precedenti, ma che non occorre riportare, si otterrebbero adoperando come anodo anzichè l'elettrodo 1, uno qualunque degli altri cinque.

Ma il valore assoluto delle cariche elettriche generate sul disco *a*, oltre che variare con la pressione nell'interno del tubo di scarica, varia con la posizione relativa dell'anodo.

Era sin qui generalmente ammesso che la posizione dell'anodo non avesse influenza alcuna sul modo di emanazione dei raggi catodici, e si riteneva che sia in direzione che in intensità, i raggi catodici emanassero sempre alla stessa guisa, indipendentemente dalla posizione dell'anodo.

In una Nota precedente [1] feci vedere come non sia vero che la direzione dei raggi catodici non resti perturbata dalla presenza dell'anodo, e che quindi

[1] Rendic. Acc. Lincei, 7 marzo 1897.

vi è campo di studiare la *deviazione elettrostatica* esercitata su quei raggi anche per parte dell'anodo; mi propongo ora di far vedere che oltre la direzione, anche la intensità dei raggi catodici può essere modificata a seconda della diversa posizione dell'anodo. Questo studio si può ancora fare servendosi del tubo già descritto. E sarebbe non molto interessante farlo per varî gradi di rarefazione del tubo stesso; mi sono quindi limitato a tenere il tubo in condizioni tali che la produzione dei raggi catodici nel suo interno, fosse ben netta; il che corrisponde ad una rarefazione di circa $^1/_{1000}$ di millimetro, ovverosia, nelle condizioni di esperimento, a 21 colpi circa del bilanciere della pompa Raps, dopo aver fatto lavorare al massimo l'aspiratore ad acqua.

In tali condizioni ecco le deviazioni medie subite dall'ago dell'elettrometro adoperando come anodi i varî elettrodi filiformi:

anodo	1	2	3	4	5	6
deviazione	123	116	111	18	17	16

Questa tabella ci permette di fare due nuove considerazioni. Le cariche elettriche generate sul disco *a* sono più grandi quando l'anodo, pur mantenendosi dalla stessa parte del catodo, è più vicino a questo. Si osserva in secondo luogo una spiccata differenza tra i valori che si hanno per le deviazioni dell'elettrometro, a seconda che l'anodo si trova a destra od a sinistra del catodo.

Questo fatto è già prevedibile dal semplice esame della distribuzione della fluorescenza del tubo sotto l'azione della scarica. Infatti a seconda che l'elettrodo si trova a destra od a sinistra del catodo, la parte del tubo, che più è fluorescente, è quella di destra o quella di sinistra.

Una spiegazione di questi ultimi fenomeni si ricava dalle considerazioni seguenti. Nell'interno di un tubo di scarica, fornito di due elettrodi, positivo l'uno, e negativo l'altro, è noto, per le ricerche di Hertz, che avvengono due fenomeni ben distinti. Da un canto la scarica elettrica segue nell'interno del tubo, ed a traverso la residuale massa gassosa delle linee (linee di corrente) che congiungono le superficie dei due elettrodi, simili a quelle che si avrebbero nel caso in cui i due elettrodi stessi fossero immersi in una massa mediocre conduttrice dell'elettricità.

Se poi la rarefazione nell'interno del tubo è convenientemente spinta, si ha, oltre alla manifestazione del fenomeno predetto, la emanazione dei raggi catodici, da parte dell'elettrodo negativo.

Dalle ricerche di Hertz risulta inoltre, che tale emanazione è indipendente dal percorso delle linee di corrente. Ma mediante il tubo ora studiato, è facile scorgere che ciò non è esatto, giacchè se si diminuisce o se si annullano le linee di corrente in alcune regioni della superficie metallica funzionante da catodo, anche l'intensità dei raggi catodici diminuisce o si annulla. È infatti lecito supporre che funzionando in quel tubo il disco *C* da catodo e uno

dei fili 4, 5, 6 da anodo si avrà sul catodo una maggiore densità di linee di corrente sul lato sinistro della figura, e ciò perchè il disco *C* è di diametro poco inferiore a quello del tubo di scarica, e divide quasi in due parti completamente distinte la massa gassosa contenuta nell' interno del tubo. È dunque condizione alla emanazione dei raggi catodici da un punto del catodo, che su quel punto arrivino delle linee di corrente partenti dall' anodo. Ho infatti verificato sperimentalmente che se il disco *C* abbraccia quasi completamente tutta la sezione del tubo, oltre ad essere invisibile qualsiasi fluorescenza sul lato di destra, se l' anodo si trova a sinistra, sono anche trascurabili le cariche elettriche generate sul disco *a*.

Se si vuole dunque che un catodo *C* (fig. 2) emani dei raggi verso la parete *P* del tubo, essendo l' anodo situato in *A*, occorre osservare alcune condizioni costruttive, le quali sodisfino agli enunciati precedenti. Occorre che le linee di corrente partenti dall' anodo *A* arrivino sul lato destro del disco *C*; e per ottenere ciò, deve il disco *C* essere di diametro notevolmente più piccolo di quello del tubo di scarica; questa circostanza permette che le linee di corrente seguano il cammino che è ad un dipresso indicato nella figura. Onde evitare una emanazione di raggi dal lato di sinistra del disco *C*, si deve proteggere questo lato mediante una parete di vetro, mica, ad altra sostanza isolante. Ricordo che queste condizioni furono osservate da Lenard nel suo studio sui raggi catodici, benchè la spiegazione di ciò non fu allora data.

È poi interessante notare che se il lato sinistro del disco *C* non è protetto come ora si è detto, e se le dimensioni del disco stesso sono piccole di fronte al diametro del tubo di scarica, la emanazione dei raggi catodici avviene ancora di preferenza dal lato destro del disco stesso.

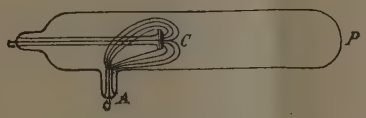


Fig. 2.

Ciò si spiega pensando alla deviazione elettrostatica dei raggi catodici. Infatti il fascio di raggi emanante dal gambo che sostiene il disco, e quello emanante dal lato sinistro di questo disco, sono rispettivamente respinti, e quindi in certo modo impediti nella loro produzione, dal disco e dal gambo.

In conclusione posso affermare, che lo studio della fluorescenza delle pareti del tubo di scarica, aiutato dall' esame dei valori delle cariche elettriche generate sopra corpi conduttori, porta ad ammettere che non è indifferente

la posizione dell'anodo nell'interno dei tubi di scarica, e ciò sotto il riguardo del modo di emanazione dei raggi catodici. E in tesi generale si deve ammettere, che i raggi catodici partono dalle regioni delle superficie dei catodi, sulle quali arrivano le linee di corrente partenti dall'anodo, sotto l'azione della scarica elettrica.

Fisica. — *Sulla doppia rifrazione elettrica del legno.* Nota del prof. Domenico Mazzotto, presentata dal Corrispondente Naccari.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica fisica. — *Sopra la conducibilità termica dei vapori rossi.* Nota di G. Magnanini e G. Malagnini [1], presentata dal Socio G. Ciamician.

Diamo conto in questa Nota di alcune esperienze che si riferiscono al comportamento di un gaz dissociabile, l'ipoazotide, per rispetto alla sua conducibilità termica [2]. È noto dalle esperienze di Berthelot ed Ogier [3] che il calorico specifico dei gaz, che non obbediscono alla legge di Boyle-Gay Lussac, cioè la cui densità varia più considerevolmente colla temperatura, presenta anomalie dipendenti dal lavoro chimico, cioè delle trasformazioni molecolari. Così per la ipoazotide la variazione di calorico specifico fra 100° e 26°, contrariamente a quanto avviene per la maggior parte dei gaz fino ad ora studiati è molto maggiore che fra 100° e 200° corrispondentemente alla maggiore variazione nel grado di dissociazione.

[1] Lavoro eseguito nel laboratorio di chimica generale della R. Università di Modena.

[2] Io mi trovava nell'aprile 1896 a S. Margherita ligure in compagnia del mio amico il prof. W. Nernst della Università di Göttingen, e parlando del comportamento delle sostanze dissociabili, stabilimmo che io avrei fatto esperienze sulle proprietà termiche dei vapori, in modo particolare di quelli dissociabili. Diamo conto in questa Nota preliminare dei primi risultati ottenuti, avvertendo che ulteriori ricerche, più complete ed estese ad un maggior numero di sostanze, formeranno oggetto di una più estesa memoria.

G. Magnanini.

[3] Comptes rendus 94, 916.

Noi abbiamo studiato la conducibilità termica dei vapori rossi, determinando la velocità di riscaldamento di uno stesso bulbo termometrico immerso in differenti gaz, fra i quali l'ipoazotide, contenuti successivamente in uno stesso vaso di vetro munito di rubinetto, come è indicato dalla figura qui annessa ($\frac{1}{2}$ nat) (1). La massa gazosa, a pressione atmosferica, veniva portata ad una determinata temperatura (inferiore), immergendo l'apparecchio in un bagno agitato a temperatura costante (acqua od olio). Quando il termometro interno segnava la temperatura del bagno, si chiudeva il rubinetto e si passava rapidamente in un secondo bagno a temperatura più elevata notando le temperature ed i tempi.

I risultati ottenuti si trovano riuniti nelle seguenti tabelle, dove per ciascuna specie di gaz sono indicati i diversi intervalli di temperatura studiati, notando accanto ai tempi, le rispettive variazioni.

L'ipotesi di raffreddamento del Newton, secondo la quale la quantità di calore dw ceduta in un tempuscolo dt è proporzionale all'eccesso di temperatura dell'ambiente:

$$dw = k\,(\vartheta - \vartheta_0)\,dt$$

è applicabile nelle nostre esperienze, tanto per rapporto alla conducibilità propria al vetro ed allo stilo termometrico, quanto per rapporto alla conducibilità vera del gaz. La convezione che si sottrae alla legge di Newton, è in prima approssimazione trascurabile. Introducendo la massa termometrica m, il suo calorico specifico c, si ottiene per integrazione la relazione (2)

$$\frac{1}{t}\log^{10}\frac{\vartheta_1 - \vartheta_0}{\vartheta - \vartheta_0} = 0{,}4343\,\frac{k}{mc}.$$

L'espressione $\frac{1}{t}\log^{10}\frac{\vartheta_1 - \vartheta_0}{\vartheta - \vartheta_0}$ costante per un medesimo apparecchio ed una stessa sostanza negli ordinarî intervalli di temperatura ed entro il limite degli errori, è stata calcolata prendendo ogni volta per ϑ_1 la temperatura del secondo bagno, e per ϑ_0 il grado del termometro dopo il 1° minuto di riscaldamento, calcolando a partire da quel tempo per eliminare così le anomalie del primo periodo. ϑ sono i gradi termometrici corrispondenti ai diversi valori di t.

(1) Metodo di Winkelmann (Wied. Ann. 44, 177). Per temperature più elevate abbiamo usato un secondo apparecchio avente forma sferica e della capacità di circa 100 c.c.

(2) Vedi Nernst e Schönflies, *Einführung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften*, pag. 129.

Aria.

t minuti	0° — 40° ϑ	0° — 40° $\frac{1}{t}\log\frac{\vartheta_1-\vartheta_0}{\vartheta-\vartheta_0}$	30° — 70° ϑ	30° — 70° $\frac{1}{t}\log\frac{\vartheta_1-\vartheta_0}{\vartheta-\vartheta_0}$	70° — 110° ϑ	70° — 110° $\frac{1}{t}\log\frac{\vartheta_1-\vartheta_0}{\vartheta-\vartheta_0}$
1	14°,8	—	42°,0	—	79°,6	—
2	23,9	—	51,4	0,179	90,0	0,182
3	28,9	0,178	57,7	0,178	97,2	0,187
4	32,4	0,175	61,9	0,179	101,6	0,186
5	34,8	0,171	64,7	0,180	104,2	0,179
6	36,2	0,164	66,7	0,187	106,5	0,187
7	37,4	0,181	67,9	0,189	107,8	
8	38,1	0,160	68,7	0,190	108,8	
9	38,7		69,3		109,2	
10	39,0		69,6		109,4	
11	39,3		69,8		109,8	
12	39,6		70,0		109,9	
13	39,7				110,0	
14	39,8					
15	39,9					

Acido carbonico. *Ossigeno.*

t minuti	30° — 70° ϑ	30° — 70° $\frac{1}{t}\log\frac{\vartheta_1-\vartheta_0}{\vartheta-\vartheta_0}$	30° — 70° ϑ	30° — 70° $\frac{1}{t}\log\frac{\vartheta_1-\vartheta_0}{\vartheta-\vartheta_0}$
1	41°,0	—	42°,2	—
2	50,8	0,164	51,8	0,184
3	56,8	0,163	58,3	0,187
4	61,0	0,164	62,5	0,189
5	63,9	0,165	65,1	0,188
6	65,9	0,167	66,8	0,189
7	67,2	0,166	68,3	
8	68,2		69,0	
9	68,8		69,6	
10	69,2		69,8	
11	69,5		70,0	
12	69,8			
13	69,9			
14	70,0			

Idrogeno. *Ipoazotide* (1).

t min.	0° — 40° ϑ	0° — 40° $\frac{1}{t}\log\frac{\vartheta_1-\vartheta_0}{\vartheta-\vartheta_0}$	50° — 70° ϑ	50° — 70° $\frac{1}{t}\log\frac{\vartheta_1-\vartheta_0}{\vartheta-\vartheta_0}$	70° — 110° ϑ	70° — 110° $\frac{1}{t}\log\frac{\vartheta_1-\vartheta_0}{\vartheta-\vartheta_0}$	0° — 40° ϑ	0° — 40° $\frac{1}{t}\log\frac{\vartheta_1-\vartheta_0}{\vartheta-\vartheta_0}$	50° — 70° ϑ	50° — 70° $\frac{1}{t}\log\frac{\vartheta_1-\vartheta_0}{\vartheta-\vartheta_0}$	70° — 110° ϑ	70° — 110° $\frac{1}{t}\log\frac{\vartheta_1-\vartheta_0}{\vartheta-\vartheta_0}$
1	27°,6	—	58°,9	—	93°,4	—	31°,8	—	61°,4	—	90°,0	—
2	36,7	0,575	67,1	0,579	105,2	0,539	38,2	0,658	67,6	0,554	99,0	0,259
3	39,0	0,547	69,1	0,543	108,8	0,570	39,3	0,534	69,4	0,578	104,0	0,261
4	39,7		69,7		109,9		39,8		70,0		106,5	0,252
5	40,0		70,0		110,1		40,0				108,0	0,250
6											108,8	0,244
7											109,4	0,253
8											109,8	
9											110,0	

(1) Vapori ottenuti dalla ipoazotide liquida.

II. Apparecchio. 150° — 190°.

t minuti	*Aria.* ϑ	$\frac{1}{t}\log\frac{\vartheta_1-\vartheta_0}{\vartheta-\vartheta_0}$	*Idrogeno.* ϑ	$\frac{1}{t}\log\frac{\vartheta_1-\vartheta_0}{\vartheta-\vartheta_0}$	*Ipoazotide.* ϑ	$\frac{1}{t}\log\frac{\vartheta_1-\vartheta_0}{\vartheta-\vartheta_0}$
	°		°		°	
1	165,1	—	176,5	—	163,5	—
2	177,3	0,292	187,0	0,653	173,3	0,200
3	183,8	0,301	190,0		179,2	0,195
4	186,8	0,297			182,5	0,182
5	188,8	0,329			185,0	0,181
6	189,6				187,0	0,189
7	189,8				188,2	0,194
8	190,0				189,0	
9					189,6	
10					190,6	

Dai valori $\frac{1}{t}\log\frac{\vartheta_1-\vartheta_0}{\vartheta-\vartheta_0}$ ottenuti, si vede che l'ipoazotide si comporta in modo diverso dagli altri gaz. L'aria, l'acido carbonico, l'ossigeno, conducono, come si sapeva, notevolmente meno dell'idrogeno. Nella ipoazotide invece a temperatura bassa il *riscaldamento* avviene più rapidamente che per l'idrogeno, fra 70° — 100° più lentamente che per l'idrogeno ma più rapidamente che per l'aria, a temperature superiori (150° — 190°) più lentamente che per l'aria. Il fatto trova la sua spiegazione nella equazione termochimica:

$$2NO_2 = N_2O_4 + 129\ K$$

per la quale l'energia viene trasportata nell'interno della massa più fredda in parte sotto forma di calorie di dissociazione. Secondo la teoria cinetica le molecole calde dissociate vicino alla parete calda del recipiente, internandosi per il fatto dei loro movimenti, nella massa più fredda, si riuniscono con sviluppo di calore e questo trasporto di energia continua fino a che si ha equilibrio di temperatura. Per temperature elevate a cui non esistono molecole doppie dissociabili, l'ipoazotide conduce meno dell'aria.

Tenendo conto dei valori K ed a trovati dal Winkelmann [1] per l'idrogeno e per l'aria, si può calcolare dai risultati ottenuti fra 150° — 190° il valore della conducibilità termica assoluta della ipoazotide riferita a millimetri, milligrammi secondi, e gradi centesimali, per la temperatura di 150° a cui questo gaz è completamente dissociato. Si trova così il valore:

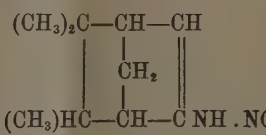
$$K_{150°} = 0{,}0033.$$

A temperature inferiori i valori di K che si possono ottenere collo stesso calcolo sono assai superiori ma non hanno naturalmente l'identico significato cinetico che ha K per i gaz non dissociabili.

(1) Landolt e Börnstein. Phys. chem. Tabellen. pag. 374.

Chimica. — *Sull'azione dell'acido nitroso sopra la canforossima.* Nota del dott. ANGELO ANGELI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Negli ultimi due anni, assieme al dott. Enrico Rimini, ho descritti alcuni prodotti che si ottengono per azione dell'acido nitroso sopra alcune ossime della serie della canfora (1). Oggi ritorno sopra questo argomento allo scopo di comunicare alcuni nuovi fatti e considerazioni che parlano contro le vedute di Mahla e Tiemann (2) secondo i quali la sostanza $C_{10}H_{16}N_2O_2$ che io ho chiamata *pernitrosocanfora* sarebbe da riguardarsi come una *nitrammina* della seguente struttura:



Secondo Mahla e Tiemann, acidificando con acidi minerali le soluzioni acquose del sale potassico della pernitrosocanfora, si ottiene direttamente il composto primitivo che fonde a 43°.

Io ho ripetuta più volte e fatta ripetere anche da altri questa esperienza, ed in tal modo non ho fatto che confermare nuovamente quanto io aveva prima trovato. La soluzione acquosa e diluita del sale potassico, infatti, acidificata con precauzione e rapidamente per mezzo di acido cloridrico diluito dà un composto colorato in giallo chiaro che fonde verso 57° e che lentamente si trasforma nella sostanza incolora primitiva che fonde a 43°.

Anche il sale potassico puro è colorato in giallo chiaro; la sua polvere naturalmente è priva di colore, nello stesso modo che appare bianca la polvere p. e. del prussiato giallo.

Mahla e Tiemann hanno trovato che il composto dà la reazione di Liebermann e da ciò pure deducono che in esso sia contenuto un residuo nitrico. Io però ho notato che le colorazioni che si ottengono sono molto dubbie e che poco hanno di comune con la reazione di Liebermann. Non comprendo poi come da ciò si possa stabilire l'esistenza di un gruppo nitrico, giacchè io ho trovato che il composto non dà la reazione di Thiele per le nitrammine e non si colora con una soluzione solforica di difenilammina.

Io aveva detto che la pernitrosocanfora è stabile al permanganato, mentre i citati autori affermano che nella sua molecola deve essere contenuto un

(1) Gazzetta chimica.
(2) Berl. Berichte, XXIX, 2807.

doppio legame giacchè le soluzioni del suo sale potassico riducono immediatamente il camaleonte.

A questo riguardo dirò che io ho fatto l'esame, come di solito, sopra una soluzione alcoolica di pernitrosocanfora e non già come Mahla e Tiemann suppongono, sopra la sostanza sospesa nell'acqua.

Nel caso p. e. degli acidi carbossilici è indifferente esaminare i composti liberi oppure i loro sali; ma quando si tratta di prodotti ossigenati dell'azoto la cosa è diversa. Io ho trovato, infatti, che nel mentre le soluzioni alcooliche dei nitroderivati, contenenti residui di idrocarburi saturi, come anche delle ossime (e questo dimostra che il doppio legame fra azoto e carbonio è stabile al permanganato) sono indifferenti al camaleonte, le soluzioni acquose dei loro sali vengono immediatamente ossidate. Tale esperienza di Mahla e Tiemann in questo caso non dimostra quindi nulla.

Anche i valori trovati per la rifrazione molecolare dimostrano, sempre secondo gli stessi chimici, che nella pernitrosocanfora, assieme al doppio legame è contenuto il gruppo

$$— NH . NO_2 .$$

Io ho già fatto vedere che l'impossibilità di trasformare il nitrato di canferilimmina in pernitrosocanfora, come pure il fatto che la pernitrosocanfora, per riduzione, non fornisce una idrazina (come fanno le altre nitrammine) rendono molto improbabile che nella molecola di questa sostanza sia contenuto il residuo della nitrammide.

È noto inoltre dalle splendide ricerche di von Pechmann [1] che le nitrammine del tipo

$$R . NH . NO_2$$

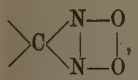
reagiscono con violenza sul diazometano con sviluppo di azoto e formazione di composti metilati che variano a seconda della natura della nitrammina impiegata. Questa interessante reazione, come si vede, costituisce un metodo prezioso per la diagnosi delle nitrammine e perciò io ho pregato l'illustre chimico di Tubinga di esaminare come la pernitrosocanfora si comporta rispetto al diazometano. Il prof. von Pechmann, al quale mi è grato di porgere i più sentiti ringraziamenti, mi ha subito comunicato che la pernitrosocanfora non agisce menomamente sopra il diazometano; in una esperienza vennero impiegati gr. 2,5 di pernitrosocanfora; la soluzione di diazometano non venne scolorata e si sono potuti riottenere gr. 2,1 di pernitrosocanfora inalterata.

Questo risultato è importantissimo e da sè solo esclude senz'altro l'ipotesi sostenuta dal Tiemann che nella pernitrosocanfora sia contenuto il residuo:

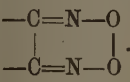
$$— NH . NO_2 .$$

[1] Berl. Berichte, XXX, 646.

Fra le diverse probabilità, ancora due anni or sono, io aveva ammesso che nella pernitrosocanfora sia contenuto il gruppo:



il quale, come si vede, presenta una certa analogia con quello dei perossidi delle gliossime:



Indifferenti al permanganato anche queste ultime sostanze sono stabili rispetto al diazometano (1). Sono invece oltremodo sensibili all'azione degli alcali ed ancora parecchi anni or sono io ho dimostrato come alcuni di questi perossidi, per mezzo degli alcali, si possano con tutta facilità trasformare in sali; però questi sali derivano da composti isomeri.

La stessa sensibilità agli alcali viene presentata anche dai pernitrosoderivati, che in tal modo possono dare origine a prodotti che variano a seconda delle condizioni della reazione. La più interessante è senza dubbio la trasformazione in isomeri. Come io e Rimini abbiamo dimostrato, la bromopernitrosocanfora ed il pernitrosofencone forniscono l' *isobromopernitrosocanfora* e l' *isopernitrosofencone,* che molto rassomigliano ai composti da cui derivano. La stessa relazione, molto probabilmente, passa anche fra la pernitrosocanfora (p. fus. 43°) ed il prodotto che da questa si ottiene per azione degli alcali (p. fus. 57°).

In questo caso però l'analisi non dice nulla, giacchè il secondo prodotto, quando è secco, si è già trasformato nella pernitrosocanfora primitiva (2).

È noto invece che le ordinarie nitrammine per azione degli alcali ed a parità di condizioni, vengono semplicemente trasformate in sali dai quali, con tutta facilità, si possono riavere inalterate.

La pernitrosocanfora non presenta quindi nessuno dei caratteri delle vere nitrammine, ed io veramente non comprendo come Mahla e Tiemann concludano col dire che il comportamento della canfenilnitrammina (pernitrosocanfora) corrisponda esattamente a quello delle altre nitrammine.

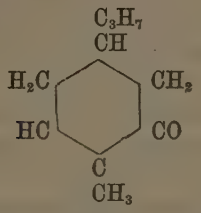
Mahla e Tiemann rivolgono in seguito le loro osservazioni ai derivati che io e Rimini abbiamo ottenuti dalla pernitrosocanfora e dal pernitrosofencone per azione dell'acido solforico concentrato. All'epoca in cui è comparsa la loro Memoria non era ancora pubblicata nella Gazzetta Chimica la nostra

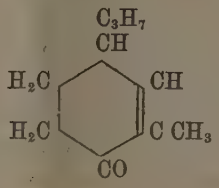
(1) Comunicazione privata del prof. von Pechmann.

(2) Sopra la cause di queste isomerie mi sembra ancora prematuro il voler fare delle ipotesi.

Nota nella quale si dava la dimostrazione rigorosa dell' identità dell' acido $C_8 H_{14} O_4$, che si ottiene per ossidazione dell' isocanfora, con l' acido α-isopropilglutarico, che più tardi è stato preparato sinteticamente dal Perkin.

Gli autori dubitavano che il nostro acido fosse piuttosto stato identico con l' acido β-isopropilglutarico di Schryver e perciò dicevano che ancora era indeciso se l' isocanfora fosse da riguardarsi come un derivato del para o del metacimolo:





Se i miei illustri contradditori avessero esaminato meglio i fatti, avrebbero subito compreso, che le nostre ricerche escludevano già fin da principio la prima formola per l' isocanfora.

Era appunto a tal fine che io e Rimini ne avevamo preparato il prodotto di riduzione $C_{10} H_{20} O$ ed il corrispondente chetone saturo $C_{10} H_{18} O$. È chiaro infatti che se all' isocanfora spettasse la prima formola, il prodotto $C_{10} H_{20} O$ dovrebbe essere stato identico con il carvomentolo ed il derivato $C_{10} H_{18} O$ identico con il carvomentone.

I composti sono invece totalmente diversi.

Riguardo ai derivati isomeri che si ottengono partendo dal fencone, dirò che io e Rimini non abbiamo studiata la fenconimmina giacchè il corrispondente derivato della canfora venne per la prima volta descritto dal Tiemann (1).

Faccio però osservare che a Mahla e Tiemann è sfuggito l' isopernitrosofencone, che dal pernitrosoderivato si ottiene con tutta facilità per azione degli alcali. Nella trasformazione in derivati imminici, Tiemann ammette che per azione dell' ammoniaca venga eliminato semplicemente il residuo nitrico, che egli suppone presente; io invece ritengo più verosimile che entrambi gli atomi di azoto del gruppo:

$$\rangle C N_2 O_2$$

vengano eliminati e che al loro posto si porti il residuo dell' ammoniaca.

Ma comunque si voglia interpretare questa reazione accennerò al fatto che tanto il pernitrosofencone quanto il suo isomero si decompongono per azione dell' acido solforico concentrato per dare un chetone non saturo isomero al fencone e che ha tutti i caratteri dell' isocanfora. Mahla e Tiemann du-

(1) Berl. Berichte, XXVIII, 1079.

bitano che l' isocanfora sia identica con l' isofencone per il solo motivo che gli isomeri nella serie della canfora presentano spesso una grande rassomiglianza nelle loro proprietà.

Ma io farò osservare che il dott. Rimini ed io abbiamo preparato tanto l' ossima quanto il semicarbazone dell' isofencone e che le loro proprietà vennero trovate perfettamente identiche a quelle dei corrispondenti derivati dell' isocanfora. Inoltre l' aggiunta di isofenconossima all' ossima dell' isocanfora non ne altera menomamente il punto di fusione.

A me pare che questi caratteri rappresentino qualche cosa di più che una semplice rassomiglianza di proprietà.

Mahla e Tiemann accennano inoltre alla possibilità, in base al valore trovato per la rifrazione molecolare, che l' isocanfora sia un chetone a catena aperta contenente due doppi legami. Io non credo che questo si possa ammettere giacchè non si comprenderebbe come da un tale composto $C_{10}H_{16}O$ per ossidazione si possa ottenere un acido bibasico saturo $C_8H_{14}O_4$ e per riduzione possa dare l' alcool saturo $C_{10}H_{20}O$ che può fornire il chetone pure saturo $C_{10}H_{18}O$.

Io ritengo invece che questa contraddizione dei risultati forniti dai metodi chimici e dai metodi fisici sia piuttosto da attribuirsi al fatto che il gruppo:

$$—CH=C(CH_3)—CO—CH—$$

contenuto nell' isocanfora possa comportarsi anche secondo la forma tautomera:

$$—CH=C(CH_3)—C(OH)=C— .$$

D' altra parte questo non sarebbe un caso isolato e limitato all' isocanfora soltanto.

Il Brühl [1] infatti ha già osservato, a proposito di alcuni terpeni chetonici scoperti da Knoevenagel, nei quali il carbonile è prossimo al doppio legame, che l' aggruppamento chetonico:

$$—C=C—\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}—CH—$$

otticamente equivale alla forma alcoolica:

$$—C=C—C=C—$$
$$\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\quad OH .$$

Secondo Brühl è da aspettarsi che per questa via si potrà stabilire se in un chetone terpenico il doppio legame è prossimo al gruppo carbonilico.

Anche questo fatto, contrariamente a quanto Mahla e Tiemann suppongono, porta una nuova conferma alla formola da me proposta per l' isocanfora.

[1] Berl. Berichte, XXIX, 2913.

Chimica. — *Sul comportamento crioscopico dell' ortonitrofenol.* Nota di G. Ampola e C. Rimatori, presentata dal Socio Paternò.

Allo scopo di estendere le nostre cognizioni sul comportamento crioscopico di que' gruppi di sostanze per le quali il materiale sperimentale era notevolmente ristretto, abbiamo voluto portare le nostre indagini anche sull' ortonitrofenol, nel quale abbiamo sperimentate sostanze di funzione chimica diversa, onde avere un concetto possibilmente completo sull' andamento generale del fenomeno. Di modo che oltre che del fenol studiato da Eykmann (Zeits. f. phys. Ch. IV, 497) e recentemente da Paternò (R. Acc. Lincei, 1896) e del timol studiato pure da Paternò e di altre sostanze, ora conosciamo anche l' andamento crioscopico dell' ortonitrofenol e di conseguenza si può omai avere un' idea abbastanza chiara sui solventi di natura fenolica.

La sostanza da noi adoperata proveniente da Kahbaum mantenne il punto di fusione a 44°-30, presentava una notevole surfusione, però ripetendo le esperienze procurando di diminuire il grado di surfusione non si avevano differenze sensibili.

I. Sostanze varie.

Bromoformio $C^6\,CHBr^3$. PM. = 253

N. d'ord.	Concentrazione	Abbass. termom.	Coeffic. d'abbass.	Abbass. molecolare	Peso molecol.
1	0.3102	0°.11	0.354	89.562	210.0
2	0.8760	0.30	0.342	86.526	
3	2.2384	0.73	0.335	84.755	
4	3.7798	1.19	0.314	78.442	
5	6.4142	1.87	0.291	73.623	255.5
6	10.4525	2.92	0.279	70.587	
7	14.3319	3.86	0.269	68.057	
8	19.7623	5.08	0.257	64.121	289.4

Veratrol $C^6H^4(OCH_3)^2$. PM. = 138

9	0.3239	0°.18	0.555	76.590	134.0
10	0.9574	0.55	0.574	79.212	
11	1.4436	0.80	0.554	76.452	
12	2.2564	1.25	0.553	76.314	
13	3.9156	2.04	0.529	73.002	
14	6.3588	3.24	0.509	70.242	
15	9.8347	4.83	0.491	67.758	151.4

Paraxilene $C^6H^4(CH_3)^2$. PM. = 106

16	0.2194	0°.16	0.729	77.274	102.0
17	0.5623	0.42	0.746	79.076	
18	1.1116	0.81	0.728	77.168	
19	2.0984	1.45	0.691	73.246	
20	3.5523	2.48	0.698	73.988	
21	5.3491	3.35	0.626	66.356	
22	7.5871	4.64	0.611	64.766	
23	11.0340	6.26	0.567	60.102	131.1

Toluene C^7H^8. PM. = 92

N. d'ord.	Concentrazione	Abbass. termom.	Coeffic. d'abbass.	Abbass. molecolare	Peso molecol.
24	0.2431	0°.20	0.822	75.624	90.4
25	0.5381	0.45	0.834	76.728	
26	0.9140	0.72	0.798	73.416	
27	1.6649	1.27	0.762	70.104	
28	2.8225	2.06	0.729	67.068	
29	4.2130	3.04	0.721	66.332	
30	6.5791	4.36	0.662	60.904	112.3

II. Alcaloidi.

Piridina C^5H^5N. PM. = 79

31	0.3020	0°.28	0.927	73.233	80.2
32	0.7681	0.75	0.976	77.104	
33	1.5248	1.46	0.957	75.603	
34	2.4500	2.18	0.889	70.231	
35	3.5514	3.04	0.856	67.624	
36	5.6974	4.78	0.838	66.202	
37	8.0678	6.46	0.807	63.753	92.1

Anilina $C^6H^5NH^2$. PM. = 93

38	0.4108	0°.36	0.876	81.468	84.8
39	1.0216	0.87	0.851	79.143	
40	1.8797	1.48	0.787	73.191	
41	3.6435	2.76	0.757	70.401	
42	5.7049	4.06	0.711	66.123	104.5

III. Fenoli.

Fenol C^6H^5OH. PM. = 94

N. d'ord.	Concentrazione	Abbass. termom.	Coeffic. d'abbass.	Abbass. molecolare	Peso molecol.
		°			
43	0.3301	0.28	0.848	79.712	87.7
44	0.9785	0.78	0.797	74.918	
45	1.6595	1.26	0.759	71.346	
46	2.5315	1.85	0.730	68.620	
47	3.3909	2.48	0.731	69.714	
48	4.6338	3.30	0.712	66.928	
49	6.9085	4.56	0.660	62.040	112.6

Timol $C^{10}H^{14}O$. PM. = 150

		°			
50	0.2517	0.13	0.516	77.400	
51	0.5136	0.26	0.506	75.900	144.1
52	1.1627	0.59	0.507	76.050	
53	1.9332	0.96	0.496	74.400	
54	3.2320	1.58	0.488	73.200	
55	5.1617	2.38	0.461	69.150	
56	7.9951	3.60	0.450	67.500	
57	12.2869	5.18	0.421	63.150	176.6

IV. Alcooli.

Alcool isobutilico $C^4H^{10}O$. PM. = 74

		°			
58	0.1894	0.18	0.950	70.300	78.2
59	0.5372	0.52	0.967	71.558	
60	1.1013	1.03	0.935	69.190	
61	1.6272	1.43	0.878	64.972	
62	2.5208	2.10	0.833	61.642	
63	3.9501	3.08	0.779	57.646	
64	6.6703	4.30	0.644	47.656	115.1

Trimetilcarbinol $C^4H^{10}O$. PM. = 74

N. d'ord.	Concentrazione	Abbass. termom.	Coeffic. d'abbass.	Abbass. molecolare	Peso molecol.
		°			
65	0.2366	0.24	1.014	75.036	73.3
66	0.5841	0.60	1.027	75.998	
67	1.3471	1.22	0.905	66.970	
68	2.5819	2.14	0.828	61.272	
69	4.0052	3.08	0.769	56.906	
70	5.6393	3.96	0.702	51.948	
71	13.5271	6.60	0.487	36.038	152.7

Alcool benzilico C^7H^8O. PM. = 108

		°			
72	0.3283	0.20	0.609	65.772	122.1
73	0.9914	0.61	0.615	66.420	
74	1.6613	1.02	0.613	66.204	
75	2.6811	1.60	0.596	64.368	
76	4.0352	2.33	0.577	62.316	
77	5.7208	3.16	0.552	59.616	
78	9.5442	4.68	0.498	53.784	149.3

V. Acidi.

Acido isobutirrico $C^4H^8O^2$. PM. = 88

		°			
79	0.2586	0.16	0.618	54.384	120.3
80	0.5074	0.33	0.650	57.200	
81	0.9298	0.60	0.645	56.760	
82	1.5111	0.84	0.555	48.840	
83	2.2352	1.22	0.545	47.960	
84	3.2045	1.56	0.486	42.768	
85	4.6602	2.16	0.463	40.744	
86	7.3117	3.12	0.426	37.488	
87	21.5584	6.74	0.312	27.456	238.3

Acido acetico $C^2H^4O^2$. PM. = 60

88	0.2391	0.20	0.836	50.160	88.9
89	0.6663	0.52	0.780	46.800	
90	1.1862	0.89	0.750	45.000	
91	1.8780	1.36	0.724	43.440	
92	2.9876	2.08	0.696	41.760	
93	4.4701	2.92	0.653	39.180	
94	8.0146	4.72	0.588	35.280	
95	16.0171	7.24	0.452	27.120	164.5

Da' risultati ottenuti si scorge che non esiste differenza fra il modo di comportarsi del fenol e quello dell'ortonitrofenol.

Ed invero come nel fenol, così anche nel solvente considerato danno valori regolari le sostanze neutre, le sostanze basiche, i fenoli e gli alcooli, mentre gli acidi si discostano dal valore normale.

Dobbiamo notare che l'abbassamento molecolare in nessun caso va aumentando con la concentrazione come avviene per il veratrol ossalato d'etile in fenol, ma va sempre decrescendo con una rapidità maggiore di quella che Paternò ha riscontrato per le soluzioni fenoliche; tale fatto però si verifica tanto per le sostanze neutre e basiche, come per quelle contenenti ossidrile.

Per il calcolo della depressione molecolare normale non essendo conosciuto il calore latente di fusione dell'ortonitrofenol, abbiamo fatto la media dei valori presentati dalle sostanze comprese nello specchio seguente:

Depressione molecolare media.

Toluene	1.	2.	3.	4.	5.	. . . . .	72.58
Paraxilene		2.	3.	4.	5.	. . . . .	75.86
Veratrol		2.	3.	4.	5.	6.	75.04
Bromoformio	1.		3.	4.	5.	. . . . .	76.25
Timol	1.	2.	3.	4.	5.	6.	74.35
Fenol	1.	2.	3.	4.	5.	. . . . .	72.66
Anilina		2.	3.	4.	. . . . .		74.24
Piridina	1.	2.	3.	4.	. . . . .		74.04
					Di cui la media generale è		74.37

cifra che proponiamo adottare come costante dell'abbassamento molecolare dell'O : N : fenol.

Chimica. — *Sopra alcuni derivati del guaiacol.* Nota di STEFANO DI BOSCOGRANDE, presentata dal Socio PATERNÒ [1].

Se si aggiunge del bromuro di etilene al guaiacol sciolto in quantità equivalente di potassa alcoolica la soluzione si colora in rosso, e per leggiero riscaldamento si separa del bromuro di potassio; adoperando un grande eccesso di bromuro di etilene (circa 5 mol. per 1 mol. di guaiacol) e distillando il prodotto della reazione con vapor d'acqua, passa prima l'eccesso del bromuro di etilene e poscia un olio pesante che dopo poco tempo si rapprende in lunghi aghi incolori. Questo prodotto si purifica facilmente cristallizzandolo un paio di volte dall'alcool non troppo concentrato; è solubile nei comuni solventi organici, e si fonde a 49°. Contiene del bromo, ed all'analisi ha fornito i seguenti risultati:

I. gr. 0,3336 di sostanza fornirono gr. 0,2678 di bromuro di argento;
II. gr. 0,2234 di sostanza fornirono gr. 0,1819 di bromuro di argento.

Cioè per 100:

	I	II
Bromo	34,44	34,62

Questi risultati non lasciano dubbio che si tratti dell'*etere bromoetilguaiacolico* $C_6H_4(O\,CH_3)\,O\,C_2H_4\,Br$ per il quale si calcola:

Bromo °/₀ 34,40.

Se in questa reazione non si adopera un eccesso di bromuro di etilene, allora si forma l'etere etilenguaiacolico che descriverò in seguito.

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Roma.

L'etere bromoetilguaiacolico si scioglie facilmente a caldo nell'acido nitrico e per aggiunta di acqua si precipita una polvere gialla, che raccolta sopra un filtro e cristallizzata dall'alcool bollente si presenta in minutissimi aghi gialli, fusibili a 120°. Una determinazione di azoto ha dato:

gr. 0,156 di sostanza fornirono c.c. 11,5 di azoto misurato alla temperatura di 14° ed alla pressione di 753 m.m.

Cioè per 100:

Azoto	11,64

Si deduce da questa analisi che trattasi di un etere *trinitrobromoetilguaiacolico* $C_6H_2(NO_2)_3OCH_3OC_2H_4Br$, per il quale si calcola:

Azoto %	11,32

Non mi è riuscito di ottenere un derivato meno nitrato, perchè anche adoperando acido nitrico diluito si forma sempre il trinitrocomposto descritto.

Ho sopra detto che per l'azione del bromuro di etilene sul guaiacol in presenza di potassa, si forma l'*etere etilenguaiacolico* $C_6H_4(OCH_3)OC_2H_4O(C_6H_4OCH_3)$ quando il bromuro di etilene non è adoperato in grande eccesso; la separazione di questo etere dal derivato bromurato si fa facilmente, perchè esso è difficilmente trasportato dal vapor d'acqua e resta nel pallone sotto forma di un olio che si rapprende pel raffreddamento e si purifica per cristallizzazione dall'alcool. Si prepara pure agevolmente riscaldando una soluzione alcoolica dell'etere bromurato con una soluzione di guaiacol nella potassa alcoolica; si separa bromuro potassico, ed aggiungendo acqua alla soluzione, si precipitano fiocchi bianchi, che si purificano per cristallizzazione dall'alcool bollente. Si presenta allora in belli aghi bianchi, molto splendenti e si fonde a 130°. L'analisi ha confermato la sua composizione. Infatti:

gr. 0,3401 di sostanza fornirono gr. 0,8781 di CO_2 e gr. 0,2050 di H_2O; ossia per cento:

Carbonio	70,39
Idrogeno	6,67

mentre per la formola $C_{16}H_{18}O_4$ si calcola:

Carbonio	70,07
Idrogeno	6,56

Facendo reagire all'ebollizione, in quantità equimolecolari, l'etere bromoetilguaiacolico con fenato potassico in soluzione alcoolica, si separa del bromuro potassico e si forma l'*etere etilenfenilguaiacolico* $C_6H_4(OCH_3)-OC_2H_4O-C_6H_5$, che si ottiene facilmente puro precipitando con acqua, e cristallizzandolo dall'alcool acquoso. Si presenta in bellissimi aghi di splendore sericeo fusibili a 75°.

L'analisi diede i seguenti risultati:
gr. 0,3450 di sostanza fornirono gr. 0,9349 di CO_2 e gr. 0,2075 di H_2O. Cioè per cento:

	trovato	calcolato per $C_{15}H_{16}O_3$
Carbonio	73,82	73,77
Idrogeno	6,66	6,55

Finalmente ho studiato l'azione del percloruro di fosforo sul guaiacol nella speranza di ottenere per disidratazione un salolo; ho invece ottenuto un etere fosforico. Sopra gr. 20 di guaiacol sciolto in benzina, si fece agire un poco più di un equivalente di percloruro di fosforo. La reazione è violentissima e bisogna moderarla raffreddando con acqua; terminata la reazione si trova un olio denso sul quale galleggia la benzina; si espelle la benzina a b. m. e poi si distilla in corrente di vapore che trasporta le ultime tracce di benzina ed il guaiacol inalterato; resta nel pallone una massa verde che pel raffreddamento si rapprende. Cristallizzandola un paio di volte dall'alcool, si ottiene in bei prismi bianchi fusibili a 91°.

Una determinazione di fosforo ha dato i seguenti risultati:
gr. 0,3137 di sostanza fornirono, col metodo di Carius, gr. 0,0848 di $Mg_2Ph_2O_7$; cioè:

Fosforo °/₀ 7,48

Per l'*etere fosforo-triguaiacolico* $PhO(O.C_6H_4.OCH_3)_3$ si calcola:

Fosforo °/₀ 7,45.

Patologia vegetale. — *L'Exobasidium vitis* (Viala et Boyer) Prill. et Del. *in Italia* (1). Nota del dott. Vittorio Peglion, presentata dal Corrispondente R. Pirotta.

Durante lo scorso mese di maggio si è manifestata nei vigneti del comm. B. Placidi a Scrofano, in provincia di Roma, un'alterazione del fogliame non ancora osservata nei passati anni. Malgrado i trattamenti cupro-calcici che erano stati eseguiti ripetutamente colle consuete cure, sopra varî ceppi di Pinot, le foglie mostravano ampie chiazze di secco che iniziandosi lungo il margine della foglia invadevano quasi l'intera lamina: in corrispondenza di queste chiazze, limitate da un orlo rosso-porpora, i tessuti fogliari sembravano per così dire bolliti. Il modo di presentarsi del male ed il suo successivo estendersi facevano sorgere il dubbio che si trattasse di alterazione paras-

(1) Lavoro eseguito nella R. Stazione di Patologia vegetale di Roma, giugno 1897.

sitaria e tale supposizione venne confermata dall' esame microscopico eseguito in questo Laboratorio.

Le foglie conservate in termostato ad una temperatura di 25°C si ricoprirono, nelle zone disseccate e lungo l' orlatura confinante coi tessuti sani, di numerosi piccoli ciuffetti bianchi, sparsi irregolarmente a guisa di tanti grumetti di gesso. Col prolungare il soggiorno alla stufa, i ciuffetti stessi, perduta la primitiva candidezza assumevano una colorazione giallognola quasi di crema.

Conducendo delle sottili sezioni in corrispondenza di questi ciuffetti e sottoponendo le medesime all' esame microscopico, si osservano le caratteristiche fruttificazioni di un fungillo che corrisponde all' *Exobasidium vitis* (Viala e Boyer) Prill. et Delacroix, descritto per la prima volta da Viala e Boyer (1) sotto il nome di *Aureobasidium vitis*.

Questo fungo forma delle pustole sottoepidermiche, situate quasi esclusivamente sulla pagina superiore della foglia; il tessuto epidermico viene disgiunto dal sottostante tessuto a palizzata, sollevato e lacerato da numerosissimi filamenti miceliali, tozzi, alcuni dei quali restano sterili, altri invece si differenziano in basidii; quest' ultimi assumono per lo più una forma clavata e vi si origina un numero variabile di basidiospore, inserite all' apice, rare volte sui fianchi del filamento per mezzo di brevi sterigmi. Il numero di spore varia fra limiti piuttosto larghi; mentre in alcuni filamenti ve ne sono appena 2 o 3 in altri se ne possono contare fino a 7; queste spore sono perfettamente ialine, rare volte presentano una guttula, ovoidee o cilindriche, spesso leggermente arcuate: hanno dimensioni che variano da 8-11 μ di lunghezza per 3-4,5 μ di larghezza.

Nelle sezioni opportunamente rischiarate e colorate sia colla soluzione acquosa di rosso-congo, sia col bleu Poirier all' acido lattico, è facile seguire il percorso dei filamenti miceliali, di diametro variabile, in media di 2 μ 5, settati, guttulati, e serpeggianti nel tessuto a palizzata e nello spugnoso. Insinuandosi fra le cellule a palizzata, essi si ammassano nel limite superiore di questo tessuto sospingendo l' epidermide; ivi da un intreccio assai lasso di ifi che assai lontanamente ricorda uno strato imeniale, si diramano i filamenti basidiali quasi sempre semplici, rare volte ramificati e che misurano un diametro trasversale di 5-6 μ in media ma possono arrivare fino a 10 μ. L' ultimo articolo su cui s' inseriscono le basidiospore ha in media una lunghezza di 15-18 μ.

Come ho detto questo fungo è stato per la prima volta descritto da Viala e Boyer che lo hanno rinvenuto parassita degli acini d' uva; essi fondarono il

(1) Viala et Boyer, *Une maladie des raisins produite par l'Aureobasidium vitis*. Revue générale de Botanique, 1891. — P. Viala, *Les maladies de la vigne*. III^{ème} édition, pag. 348.

genere *Aureobasidium* collocandolo nella famiglia delle *Hypochneae*. Prillieux e Delacroix (1) hanno studiato nel 1894 lo stesso fungo, parassita delle foglie e non hanno riscontrato caratteri sufficienti da giustificare l' istituzione di un nuovo genere: essi hanno riferito il fungo in quistione al genere *Exobasidium* sebbene se ne allontani alquanto per la irregolarità di forma dei basidii e le spore subsessili, e lo hanno designato col nome di *Exobasidium vitis*.

Il Montemartini (2) ha descritto un nuovo fungo parassita della vite, sviluppatosi sopra foglie e grappoletti di Pinot noir e Cabernet provenienti da Parenzo e da Buttrio (Udine); a tale fungo egli ha dato il nome di *Aureobasidium vitis* var. *album;* esso diversifica all' *Aur. vitis* « per gli organi che attacca, per i danni che produce, per la stagione in cui esso si sviluppa, per la forma delle spore che non sono mai curve, e più specialmente per essere ialino e mai del colore biondo dorato espresso dal nome del genere ». Nella parte bibliografica dell' argomento, il Montemartini non accenna affatto alle ricerche di Prillieux e Delacroix che fin dal 1894 hanno trovato per l' appunto questo fungo parassita delle foglie durante il mese di giugno, e ne hanno stabilita l' identità colla forma parassita degli acini descritta da Viala e Boyer. Il Montemartini ravvicina il fungillo, oggetto delle sue ricerche, ai *Microstroma* ed a certi ifomiceti tubercolariei e non sarebbe alieno dal riunire assieme queste varie forme in un gruppo autonomo ed intermedio fra basidiomiceti ed ifomiceti; e ad appoggio della sua tesi, relativamente al fungillo parassita della vite, egli invoca l' instabilità nel numero degli sterigmi e la frequenza di basidii con produzione di spore laterali, nonchè l' assenza delle anastomosi laterali (Schnallenbildungen).

Le ricerche che ho eseguito intorno al fungo parassita trovato sulle foglie di Pinot mi hanno portato ad accettare le conclusioni di Prillieux e Delacroix e a ritenere giustificato il riferimento del fungo al genere *Exobasidium*. Tale mia convinzione deriva dalle suesposte osservazioni morfologiche, e dalle risultanze della coltura del fungo in substrati artificiali.

Com' è noto, Brefeld (3) ha riunito i generi *Pachysterigma, Tomentella, Hypochnus, Exobasidium* e *Corticium* nella famiglia delle *Tomentelleae*, che racchiude in tal guisa le *Thelephoreae* più semplici, senza imenio differenziato, nelle quali i basidii hanno diretta origine dal micelio. Sono quindi fuse assieme le due famiglie primitive delle *Exobasidieae* e delle *Hypochneae*. Se si considerano i caratteri che presenta il genere *Exobasidium* non se ne potrà di certo distaccare il fungillo parassita della vite. Infatti se si seminano nel mosto o nella gelatina di mosto le basidiospore di questo fungo, esse germi-

(1) Prillieux et Delacroix, *La Brûlure des feuilles de la vigne*. C. R. de l'Acad. des sciences, CXIX, pag. 106. — E. Prillieux, *Maladies des plantes agricoles*, vol. I, pag. 298.

(2) L. Montemartini, *Un nuovo micromicete della vite*. Atti dell' Istituto botanico della R. Università di Pavia, 1897.

(3) O. Brefeld, *Untersuch. aus dem Gesamntgeb. d. Mykol.*, vol. VIII.

nano sollecitamente dando origine a numerose gemmazioni alla stessa guisa dell' *Exobasidium Vaccinii* studiato da Brefeld e da Woronin senza acquistare però alcun setto mediano; invece nei generi *Hypochnus*, *Corticium*, *Tomentella* che fanno parte della primitiva famiglia delle *Ipochneae* alla quale Viala e Boyer avevano riferito il loro genere *Aureobasidinm*, le spore germinano direttamente in un tubo miceliale senza dar mai luogo a gemmazioni. Le colonie formate da queste gemmazioni ingrandiscono rapidamente e liquefanno la gelatina: più tardi questi conidi secondarî germinano dando origine a fili miceliali, assai esili dapprima, ma che ben presto ingrossano assumendo tutti i caratteri di quelli che si riscontrano nei tessuti fogliari ammalati. Se si trasportano i conidi stessi su fette di patate sterilizzate, essi vi formano una patina prima bianca poi bionda, sulla quale si differenziano in pochi giorni qua e là dei piccoli mammelloni lenticolari costituiti da ife miceliali erette sopra un intreccio assai lasso di filamenti, in guisa da ricordare lontanamente uno strato basidioforo.

L' incostanza nel numero delle spore portate da ogni basidio ravvicina eziandio il fungo al genere *Exobasidium*. In quanto poi alla presenza di basidii con produzione di spore laterali ed alla mancanza delle *Schnallenbildungen* è bene osservare che i primi sono assai comuni in qualche genere di *Tomentelleae* (*Tomentella*) e che le altre mancano costantemente in generi della stessa famiglia come risulta dalle ricerche di Brefeld.

Fin dall' agosto 1894 ho constatato una consimile alterazione delle foglie della vite in un filare di Fiano, nel vigneto della R. Scuola Enologica di Avellino e fin d' allora vi ho riscontrato un fungo i cui caratteri eran identici a quelli dell' *Exobasidium vitis*. Mi si è offerta l' occasione di osservare lo stesso fungo nelle foglie di Corvino affette dal così detto *brusin* nei vigneti della Valpantena (Verona). Ma varie cause mi hanno impedito in ambo i casi di proseguire le ricerche, che mi riprometto di continuare sul materiale che potrò avere da quelle località.

Quest' anno oltrechè nelle vigne Placidi di Scrofano ho trovato lo stesso parassita sopra foglie di vite provenienti da Corato (Puglia). I campioni furono inviati dal sig. avv. Lops Viti, che informava che nello scorso anno il vitigno Negroamaro di Brindisi fu violentemente attaccato non solo nelle foglie ma anche nell' uva, nonostante i ripetuti trattamenti a base di rame e di zolfo; gli altri vitigni, uva di Troia, lacrima ecc., restarono immuni.

Ho pure osservato lo stesso parassita sopra grappolini appena sfioriti provenienti da Precenicco (Veneto) donde furono inviati dal sig. De Lorenzo e sopra foglie e grappolini provenienti da Frosini. Le traccie della malattia sulle foglie sono le stesse di quelle su descritte; i grappolini sono totalmente od in parte disseccati: gli ovari allegati aderiscono debolmente alla rachide; questa è friabile di color rosso-fulvo, la superficie è screpolata e qua e là

spuntano i caratteristici ciuffetti bianchi del parassita, assai più numerosi dopo un breve soggiorno del materiale ammalato, nel termostato a 25°.

Le ricerche microscopiche hanno rivelato la presenza del micelio e delle fruttificazioni dell'*Exobasidium vitis*. I caratteri del micelio, riccamente settato e privo di austori sferoidali permettono di distinguere questa malattia da quella che è spesso cagionata dalla peronospora larvata dei peduncoli (allessatura).

Secondo le informazioni avute dal sig. De Lorenzo, la malattia si è manifestata poco prima della fioritura, coll' imbrunimento e la caduta successiva dei grappolini.

È probabile che questo parassita, che può attaccare tutti gli organi verdi della vite compresi i tralci, dove è stato trovato da Guillon [1] sia assai diffuso [2] e che molte alterazioni che si attribuiscono agli agenti atmosferici siano invece cagionate dall' *Exobasidium vitis*.

A quanto pare, esso non può arrecare danni serî nelle annate a decorso meteorico normale. Di solito col sopravvenire delle giornate calde si arresta lo sviluppo del male, che infierisce invece durante le stagioni fredde, piovose. I trattamenti cupro-calcici che si usano contro la peronospora della vite pare che non esercitino alcuna azione contro l' *Exobasidium vitis*, poichè le foglie che ho avuto occasione di osservare provenivano da vigneti trattati assai precocemente e le foglie erano tuttora imbrattate di poltiglia.

CONCORSI A PREMI

Al concorso al premio Santoro, scaduto col 30 giugno 1896, furono presentati i seguenti lavori:

Arnò Riccardo. 1) *Un nuovo sistema di distribuzione elettrica dell' energia, mediante correnti alternative.* 2) *Alcune esperienze sui trasformatori a spostamento di fase.* 3) *Sistema di trazione elettrica con corrente alternativa monofase.* 4) *Due documenti ed illustrazione.*

CORRISPONDENZA

Ringraziarono per le pubblicazioni ricevute:

La R. Accademia danese di scienze e lettere di Copenaghen; la Società di scienze naturali di Emden; il Museo Britannico di Londra; l' Istituto Smithsoniano di Washington; la Scuola politecnica di Delft.

[1] J. M. Guillon, *Sur les dégâts causés par l'Aureobasidium vitis.* Revue de Viticulture, n. 131, pag. 617.

[2] È stato trovato in Russia, nella Bessarabia (Foëx e Viala), in Australia (Mac Alpine), nel Portogallo (D' Almeida e da Molta Prego).

OPERE PERVENUTE IN DONO ALL'ACCADEMIA
dal 5 giugno al 4 luglio 1897.

Arcidiacono S. — Studio comparativo sopra due termometri normali diversamente impiantati. Modena, 1897. 8°.

Atti della Commissione di vigilanza sui lavori di sistemazione del Tevere. Anno 1896. Roma, 1897. 8°.

Battelli A. — Rapporti fra i raggi catodici e i raggi Röntgen. Pisa, 1897. 8°.

Boccardo E. C. e *Baggi V.* — Trattato elementare completo di geometria pratica. Disp. 49. Torino, 1897. 8°.

Clarke F. W. — The Constants of nature, Part V. A Recalculation of the Atomic Weights. Washington, 1897. 8°.

Cohen J. B. — The Air of Towns. Washington, 1896. 8°.

Duclaux E. — Atmospheric Actinometry and the Actinic Constitution of the Atmosphere. Washington, 1896. 4°.

Gray Th. — Smithsonian physical Tables. Washington, 1896 8°.

Holden E. S. — Mountain Observatories in America and Europe. Washington. 1896. 8°.

Keller F. — Sull'intensità orizzontale del magnetismo terrestre nei pressi di Roma. Roma, 1897. 8°.

Malagoli R. — Intorno alla risoluzione di due problemi di fisica. Firenze, 1897. 8°.

Manasse E. — Rocce ofiolitiche e connesse dei Monti livornesi. Pisa, 1897. 8°.

Melani P. G. — Scariche elettriche nei gas rarefatti. Pisa, 1897, 8°.

Phillips P. L. — Virginia Cartography. A bibliographical description. Washington, 1896. 8°.

Relazione dimostrativa dello stato e dell'andamento dei lavori del Catasto dal 1° nov. 1895 al 31 ott. 1896. Roma, 1897. 4°.

Riccò A. — Grande sismometrografo dell'Osservatorio di Catania. Catania, s. d. 4°.

Id. — Grandi fotografie lunari donate all'Osservatorio di Catania. Catania, 1896. 8°.

Id. — Sulla teoria di Wilson relativa al livello delle Macchie Solari. Catania, 1897. 4°.

Ròiti A. — A fizika elemei I, II. Budapest, 1895. 8°.

Russel F. A. R. — The Athmosphere in relation to human Life and Health. Washington, 1896. 8°.

Saija G. — Sulla definizione scientifica dell'orizzonte. Firenze, 1897. 8°.

Savastano L. — Esperimenti di esportazione di alcuni frutti ed ortaggi napoletani per New York. Napoli, 1897. 8°.

See T. J. J. — Researches on the Evolution of the steller Systems. Berlin, 1896. 4°.

Tonduz A. — Flora de Costa Rica. S. José, 1897. 8°.

Underwod C. F. — Fauna de Costa Rica. S. José, 1897. 8°.

Vailati G. — Del concetto di centro di gravità nella statica di Archimede. Torino, 1897. 8°.

Varigny H. de — Air and Life. Washington, 1896. 8°.

Volante A. — Areonautica popolare, una salve all' ing. Andrée. Torino, 1896. 4°.

Zona T. — Latitudine del R. Osservatorio Astronomico di Catania. Firenze, 1896. 4°.

P. B.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

pervenute all'Accademia prima del 18 luglio 1897.

Zoologia. — *Ulteriori ricerche sulle metamorfosi dei Murenoidi.* Nota preliminare del Corrisp. B. Grassi e del dott. S. Calandruccio.

1. Abbiamo seguita la metamorfosi in ceche di parecchi *Leptocephalus brevirostris* colla dentatura larvale ancora intatta. Questa metamorfosi accadde senza che l'animale si approfondasse nella sabbia. È notevole il fatto che le estremità anteriore (testa) e posteriore del corpo hanno già quasi tutti i caratteri di ceca, quando il resto del corpo è ancora lontano dal presentarli.

2. I Leptocefali del *Myrus vulgaris* sono molto simili a quelli dell'*Ophichthys hispanus* (sin. *O. remicaudus*):

3. I Tiluri si riferiscono con ogni verosimiglianza ai *Serrivomer*.

Così possiamo ormai asserire che conosciamo le larve e le semilarve di tutti i Murenoidi del Mediterraneo, eccetto i rarissimi *Chlopsis bicolor* e gli accidentali *Muraenesox savanna*.

Fisica. — *Sull'azione scaricatrice dell'aria che è stata attraversata dai raggi* X. Nota del dott. Adolfo Campetti [1], presentata dal Corrispondente Naccari.

A questa Nota hanno dato occasione alcune ricerche del prof. Villari sull'azione dispersiva dell'aria che ha subìto l'azione dei raggi X e in particolar modo lo studio pubblicato di recente, che porta per titolo: *Delle*

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto di Fisica dell'Università di Torino, luglio 1897.

azioni dell' elettricità sulla virtù scaricatrice indotta nell' aria dai raggi X (1). Egli arriva alla conclusione che « l'aria Xata passando sopra « un conduttore elettrizzato vi perde la virtù di disperdere di poi una ca- « rica omologa e conserva quella di disperdere una contraria; passando su due « conduttori con cariche contrarie vi perde ogni virtù scaricatrice ».

L'A. suppone, per spiegare tali fatti, che quando i gas vengono attraversati dai raggi X, si dissocino più o meno ed alcune delle particelle resultanti prendano cariche +, altre cariche —. Spingendo cotesta aria contro gli elettroscopî E + ed E —, essi attraggono le particelle con elettricità opposta e li scaricano, mentre respingono quelle con cariche omologhe.

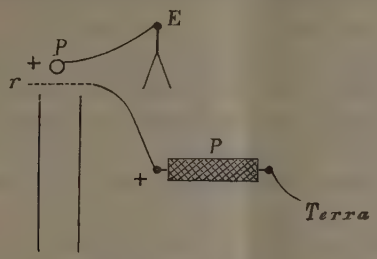
Ora si sa che in varî modi può l'aria acquistare la virtù di scaricare i conduttori carichi di elettricità, coi quali viene a contatto, sia perchè carica dei prodotti della combustione (2), sia per l'azione delle scintille (3) ecc. È quindi sembrato opportuno di fare alcune esperienze di confronto tra l'azione dispersiva dei prodotti della combustione e dell'aria che ha subito l'azione dei raggi X, coll'intento di esaminare se si debba ritenere come probabile che la stessa modificazione nel gas abbia luogo nei due casi.

Le esperienze relative ai prodotti della combustione, le quali presentano analogia con quelle del Giese (l. c.), furono eseguite così: Un grosso tubo di vetro della lunghezza di circa 40 centimetri e di 10 centimetri di diametro, disposto verticalmente, avvolgeva nella sua parte inferiore la fiamma oscura di un becco Bunsen e si aveva così nel tubo una forte corrente ascendente di aria, che andava a battere contro una rete o una pallina metallica sospesa sopra il tubo.

Per istudiare l'azione dell'aria che è stata attraversata dai raggi X, si rinchiuse il tubo (un tubo *focus* di Geissler) in una cassa di piombo: nella parete della cassa di fronte alla superficie attiva del tubo era praticato un foro di circa 10 centimetri di diametro, nel quale era adattato un tamburo metallico colla parete rivolta al tubo formata di lastra di alluminio dello spessore di 0,33 millimetri circa. L'aria, spinta attraverso al tamburo con un mantice, subiva in esso l'azione dei raggi X e, scorrendo poi in un tubo di vetro della lunghezza di 20 centimetri circa disposto verticalmente, andava a battere contro la reticella metallica o altro conduttore posto sopra la bocca del tubo. Il rocchetto eccitatore era posto in una stanza diversa da quella in cui si fecero le esperienze, la cassa di piombo era in buona comunicazione col suolo: in tali condizioni nessuna azione si aveva sopra un elettroscopio anche posto vicino alla cassa, purchè, si intende, non esposto alla corrente d'aria proveniente dal tamburo.

(1) Villari, Rendiconti dei Lincei, maggio 1897.
(2) Vedasi per esempio Giese, Wied. Ann. 1882, 17.
(3) Naccari, Atti dell'Accademia di Torino, 1888.

In tali condizioni si eseguirono le esperienze seguenti, in cui col nome di aria modificata intendo indifferentemente l'aria contenente i prodotti della



combustione, e l'aria che ha subito l'azione dei raggi X. *E* (fig. 1) è un elettroscopio a foglie d'oro assai sensibile, *P* una pila secca di Zamboni di circa 1000 elementi.

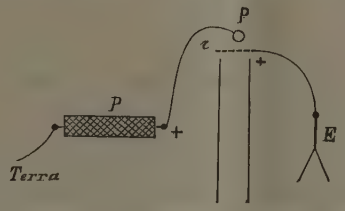
I. La rete *r* è in comunicazione col polo + della pila secca, di cui l'altro polo è a terra, la pallina *p* è stata pure caricata positivamente e allo stesso potenziale: l'aria modificata scarica solo in parte la pallina (Villari). Allo stesso modo si comporta l'elettricità negativa.

II. Se si pongono nella corrente d'aria modificata, una di seguito all'altra, due reti in comunicazione l'una col polo +, l'altra col polo — della pila secca, l'aria modificata che le ha attraversate ambedue scarica la pallina molto più lentamente dell'aria modificata che proviene direttamente dal tubo (Villari).

III. Se la pallina non è carica e la rete è caricata, l'aria modificata che ha attraversata la rete carica la pallina di elettricità dello stesso nome di quello della rete.

IV. Il fenomeno avviene anche se tra la rete carica e la pallina è posta una seconda rete, purchè isolata; non accade più, se questa seconda rete è in comunicazione col suolo.

V. Se l'aria modificata attraversa una sola rete posta a terra, conserva la sua virtù scaricatrice.



VI. La pallina *p* (fig. 2) e in comunicazione col polo + della pila secca, di cui l'altro polo è in comunicazione col suolo: la rete è stata pure cari-

cata positivamente e allo stesso potenziale; l'aria modificata scarica solo parzialmente la pallina. Lo stesso accade per l'elettricità negativa.

VIII. La pallina è in comunicazione col polo + della pila secca, la rete è scarica ed è in comunicazione con l'elettroscopio: la corrente d'aria modificata carica la rete di elettricità pure positiva: se si scarica la rete, mettendola a terra per un istante, la corrente d'aria lo carica di nuovo e così di seguito.

L'insieme di queste esperienze mostra con grande probabilità che la modificazione subita dall'aria per l'azione dei raggi X, non è diversa da quella che accompagna il fenomeno della combustione e verosimilmente anche da quella prodotta dalle scintille ecc.

Specialmente conviene insistere sulle esperienze VI e VII, perchè esse conducono ad ammettere che anche sotto l'azione dei raggi X il gas diventi conduttore per l'elettricità, come già aveva dedotto dalle sue esperienze il Giese (l. c.) per l'aria carica dei prodotti della combustione. (Vedasi a questo proposito anche Lord Kelvin e M. Maclean, *Nature*, luglio 1897).

Se si ammette infatti che i fenomeni di dispersione siano dovuti alla presenza nel gas modificato di particelle cariche le une di elettricità positiva, le altre di negativa, i resultati delle esperienze I, II, III, IV si spiegano immediatamente: non così quelli delle VI e VII, che invece sono conseguenza necessaria dell'ipotesi della conducibilità. Per di più, male si comprende come queste particelle cariche di elettricità, che hanno il potere di scaricarsi contro un corpo elettrizzato di nome contrario, non cedano poi la loro elettricità ad un conduttore allo stato neutro in comunicazione col suolo (Esp. V).

Quanto poi al fatto che l'aria modificata, dopo avere attraversato due reti cariche di elettricità di nome contrario, perde o almeno diminuisce la sua virtù scaricatrice, giova ricordare che anche il Giese (l. c.) trova che la proprietà dei prodotti della combustione, di condurre l'elettricità viene diminuita dal passaggio precedente di una corrente attraverso ad essi.

In conclusione sembra si possa affermare con grande probabilità come i fenomeni detti di dispersione dell'aria modificata, sia per l'azione dei raggi X, sia per il fenomeno della combustione, dipendano da un notevole, per quanto temporaneo, aumento della conducibilità elettrica del gas stesso.

Botanica. — *Osservazioni sul Phyllosiphon Arisari* [1]. Nota preventiva del dott. Luigi Buscalioni, presentata dal Corrispondente R. Pirotta.

Il Kühn fu il primo a segnalare la presenza, nelle foglie dell'*Arisarum vulgare*, di uno speciale parassita il quale vi determina la comparsa di macchie arrotondate, isolate o confluenti, di color giallo verdiccio pallido.

[1] Il lavoro sarà pubblicato per esteso e col corredo di tavole illustrative nell'*Annuario del R. Istituto Botanico di Roma.*

Egli osservò pure che il parenchima fogliare, nei punti ammalati, e attraversato da numerosi tubi non tramezzati, appartenenti al parassita, che decorrono negli spazi intercellulari, e contengono una sostanza verdiccia. Questi tubi allorchè hanno raggiunto un certo grado di sviluppo si riempiono di spore minutissime, ovali e colorate in verde da pigmento clorofillino.

Il Kühn afferma che il parassita in questione appartiene al gruppo delle Alghe e più specialmente alla famiglia delle Sifonee, e lo denominò *Phyllosiphon Arisari*.

Un anno dopo lo Schmitz rivolse pure l'attenzione su questo parassita, e trovò che i tubi di cui è costituito, nei primordî dello sviluppo, sono pieni di un protoplasma incolore disseminato di nuclei giganteschi. Un po' più tardi quest'ultimi aumentano in numero e si fanno più piccoli, nel tempo istesso che il protoplasma si suddivide in una quantità grandissima di spore rotonde ed ovali, destinate ad essere eliminate assieme ad una sostanza mucilaginosa di color verdiccio che venne dal Kühn erroneamente scambiata col pigmento clorofilliano.

Secondo lo Schmitz, il *Plyllosiphon Arisari* manca affatto di clorofilla e va perciò ascritto alla classe dei funghi.

Nel 1881 il Just, avendo avuto l'opportunità di studiare la malattia dell'*Arisarum*, osservò che i tubi giovani del parassita contengono solamente protoplasma, nuclei, microsomi e gocciole di grasso. In un'epoca un po' più inoltrata dello sviluppo, comparisce anche la clorofilla e gli strati periferici del protoplasma si dividono in un gran numero di spore, ognuna delle quali porta con sè una certa quantità di clorofilla ed uno o più microsomi.

Lo stesso autore, dopo di aver rilevato come lo Schmitz abbia segnalato, in ogni spora, la presenza di un piccolo nucleo, afferma risolutamente che una tale particolarità non esiste e che all'opposto i grandi nuclei, di cui va fornito il plasma nei primordî del suo sviluppo, son destinati a scomparire nell'epoca in cui il contenuto dei tubi, in procinto di dar origine alle spore, assume una struttura reticolata.

Il Just accenna anche alla presenza di amido nel parassita dell'*Arisarum*; questa sostanza comincia a formarsi quando appaiono le prime traccie di clorofilla, e da questo momento va aumentando fino all'epoca della maturità delle spore. L'amido si presenta sotto forma di granuli di varia dimensione; i più piccoli vengono consumati per la formazione delle membrane che circondano le spore, gli altri, all'opposto, rimangono fino allo svuotamento dei tubi ed anzi vengono eliminati assieme alle spore. Queste ultime non contengono mai amido.

Il Just, dopo di aver discusso alcune questioni relative all'origine dei granuli di amido ed all'influenza che esercita il parassita sulla pianta che lo ospita, descrive il modo con cui avviene lo svuotamento dei tubi. L'eliminazione delle spore è dovuta al fatto che alcuni strati della membrana cellulare

del parassita, essendo eminentemente mucilaginosi, assorbiscono acqua e determinano così la rottura dei tubi in corrispondenza degli stomi della foglia.

La massa mucilaginosa sorte dal punto leso e trascina seco meccanicamente le spore. Queste ultime però non sortono tutte ad un tempo, ma vengono eliminate le une dopo le altre ed in ammassi più o meno grandi, in seguito a ripetute eiaculazioni. Nei fondi ciechi dei tubi rimangon poi sempre alcune spore, le quali continuano a crescere fino a raggiungere dimensioni abbastanza vistose e vengono messe in libertà soltanto quando la foglia entra in sfacelo.

Il Just termina il lavoro rimettendo di nuovo in onore l'antica opinione del Kühn, secondo la quale il parassita non dovrebbe esser ascritto alla classe dei funghi, bensì a quella delle Alghe.

Appena comparve la Memoria del Just, lo Schmitz pubblicò una seconda nota per combattere alcune delle osservazioni di questo autore, affermando innanzi tutto, che le spore nascono non solamente negli strati periferici del protoplasma, ma bensì in tutta quanta la massa del medesimo.

Per quanto poi riguarda la questione relativa ai nuclei, ecco come si esprime lo Schmitz:

Nelle parti giovani dei tubi i nuclei sono grandi e scarsi: più all'indietro compaiono anche dei nuclei meno grossi di guisa che il protoplasma presentasi ivi disseminato di corpicciuoli rotondi, fortemente colorabili coll'ematossilina e di dimensioni variabilissime. I nuclei presentano distinta una membrana ed un nucleolo che in quelli grandi è pure assai voluminoso.

Nei tubi ancor più vecchi i nuclei grandi mancano del tutto; quelli più piccoli, invece, sono considerevolmente aumentati di numero, tanto che il protoplasma ne appare addirittura farcito, ed hanno assunto dimensioni pressochè uniformi.

Mentre i nuclei si vanno moltiplicando, compariscono pure i granuli clorofilliani ed amilacei, ed il protoplasma assume una struttura reticolata.

Ben tosto si originano anche le spore; ognuna di esse nasce attorno ad un nucleo e si appropria un corpuscolo clorofilliano ed una tenue porzione di protoplasma. L'amido non entra mai a far parte delle spore, le quali appena formate si circondano di una membrana.

In questa seconda memoria, lo Schmitz, dopo aver rilevate alcune inesattezze in cui cadde il Just a proposito della ramificazione dei tubi e del modo di svuotamento degli stessi, accenna brevemente alla varia grossezza delle spore e conclude pure a sua volta che il *Phyllosiphon Arisari*, essendo provvisto di veri granuli clorofilliani, va ascritto alla classe delle Alghe e più precisamente alla famiglia delle Sifonee.

Le discordi opinioni che hanno emesso i tre autori che si occuparono del *Phyllosiphon Arisari*, mi hanno indotto a riprendere lo studio dell'argomento

tanto più che nessuno di essi accenna ai processi di divisione che danno luogo alla moltiplicazione nucleare.

Dalle ricerche fatte risulta che negli stadî giovanissimi di sviluppo del parassita, il protoplasma si presenta come una massa nubecolare finamente granulare e cosparsa di vacuoli più o meno grandi.

I nuclei sono molto scarsi, tanto che nel campo del microscopio a forte ingrandimento se ne possono talora contare appena due o tre. Essi sono rotondi, giganteschi ed hanno un nucleolo pure enorme e spesso fornito di vacuoli, che fissa energicamente l'ematossilina ad altre sostanze coloranti. Un reticolo nucleare non è sempre visibile, e nei casi in cui è manifesto presentasi molto pallido ed a contorni indecisi. Il nucleo è circoscritto da una membrana nucleare, qualche volta però non troppo distinta.

Talora, già in questo stadio, ma più spesso in quelli che susseguono, il protoplasma assume una struttura tipicamente reticolare a fine maglie. Il reticolo non mostra traccia di microsomi o di corpi d'altra natura.

Avvenuta questa modificazione, i nuclei non tardano a cambiar di forma e di struttura. La membrana nucleare comincia a farsi indistinta ed il nucleolo, che spesso assume una posizione laterale, non di rado si frammenta dando origine a due o tre nucleoli secondarî, piccoli, i quali si spandono nella massa nucleare. Il nucleo intanto ha assunto una forma irregolare ricordante quella delle amebe in movimento ed invia delle digitazioni lungo i reticoli plasmici ai quali è fissato.

In questa fase di sviluppo noi cominciamo diggià ad avvertire qua e colà, la presenza di piccoli corpicciuoli fortemente colorabili, i quali trovansi localizzati nel plasma circostante ai grandi nuclei. Siffatti corpi derivano probabilmente dai nucleoli frammentati, ma io non ho potuto seguire tutte le fasi della loro evoluzione.

Col progredire dello sviluppo dei tubi, i nuclei grandi entrano in attiva frammentazione. Il fenomeno è preceduto da un'esagerazione di quei mutamenti di forma che abbiamo sopra descritti: i nuclei, cioè, diventano ramosi e contorti, seguendo la via tracciata dai filamenti dei reticoli plasmici.

Anche i nucleoli si fanno allungati ed in fine si dividono in parecchi pezzi che si espandono nelle ramificazioni nucleari, le quali ben tosto si isolano pure a loro volta per frammentazione.

Avvenuta la quale, il plasma mostrasi disseminato di un numero abbastanza considerevole di nuclei, che riprendono la forma rotonda pur rimanendo contraddistinti per le dimensioni spesso variabilissime. Questo fatto che è una conseguenza della ineguale divisione dei nuclei primitivi, si osserva pure nelle successive moltiplicazioni nucleari, quantunque tenda diventare sempre meno evidente ed anzi in fine a scomparire.

I nuclei secondarî hanno naturalmente dimensioni molto minori dei loro progenitori ed anche i nucleoli sono notevolmente diminuiti in grandezza. La

massa nucleare riesce qui però abbastanza colorabile coll' ematossilina, tanto che la si può riconoscere in mezzo al citoplasma anche nei casi in cui la membrana nucleare non presentasi più distinta.

I nuclei secondari non tardano a diventar fusiformi, ramosi, stellati ed a dividersi nuovamente per frammentazione. Il processo di moltiplicazione è spesso preceduto dalla frammentazione del nucleolo in un numero più o meno grande di corpicciuoli arrotondati o bastonciniformi.

Come sopra ho detto, la divisione nucleare si ripete parecchie volte di seguito ed ha per effetto la formazione di un numero veramente straordinario di piccoli nuclei. Allorchè questi ultimi hanno raggiunto l' aspetto di grossi cocchi o di bacteri, non lasciano più riconoscere con sicurezza uno stroma nucleare: tutta quanta la massa del nucleo appare uniformemente colorabile, o tutt' al più mostrasi alquanto più vivamente tinta dai reagenti nella parte centrale. Siffatti nuclei, quando si dividono, si stirano in sottili filuzzi, alquanto più colorati ad uno o ai due estremi e poscia si rompono.

In tutte quante le divisioni nucleari io non ho mai potuto constatare la presenza di figure cariocinetiche tipiche. Ho trovato, è vero, molto spesso delle forme che ricordavano gli stadî di piastra equatoriale e di diaster, ma in questi casi la parte che simulava un fuso acromatico era data dallo stroma nucleare, mentre la porzione cromatica era costituita unicamente dai nucleoli più intensamente colorati dall' ematossilina. Nelle migliaia di preparati che ho sottoposto all' osservazione non ho mai incontrato uno stadio ben deciso di gomitolo, di aster e via dicendo, e tanto meno ho potuto riconoscere la presenza di cromosomi.

È quindi giuocoforza ammettere che nel *Phyllosiphon*, come in molte altre alghe e funghi, la divisione nucleare è rappresentata piuttosto da una frammentazione, anzichè da una vera cariocinesi.

Terminato il processo di moltiplicazione nucleare, si veggono i minutissimi nuclei, talora accoppiati, od uniti in catenule, ma più di frequente isolati, occupare quasi costantemente i punti nodali del reticolo protoplasmatico.

I nuclei definitivi del *Phyllosiphon* hanno una grande rassomiglianza coi microsomi, e anzi chi non segue l' evoluzione di siffatti corpi può in realtà scambiarli colle granulazioni plasmiche, come appunto ha fatto il Just. L' errore potrebbe essere reso anche più facile dalla circostanza, che i tratti di protoplasma in cui ha luogo la moltiplicazione nucleare, si colorano più vivamente coll' ematossilina.

A proposito dei nuclei, è d'uopo ancora aggiungere che il processo di divisione può colpire pochi nuclei ad un tempo, ma in generale si estende a tutti quanti i nuclei di un tratto più o meno esteso dell' alga.

Non sì tosto è compiuto il processo di divisione dei nuclei, compariscono le spore. Ciascuna di esse è fatta da un nucleo avvolto da una porzione di

protoplasma, così che la massa di quest'ultimo si trasforma in una quantità di corpicciuoli ovali, dapprima nudi, piu tardi rivestiti di membrana cellulare.

I nuclei delle spore sono situati alquanto eccentricamente: accanto agli stessi poi si notano molto spesso delle granulazioni colorabili col violetto di genziana Ehrlich.

Avvenuta la sporificazione, le spore vengono eliminate per mezzo del processo di rigonfiamento e di rottura delle membrane già descritto dal Just e dallo Schmitz.

Come già ebbe a notare il Just, io ho pure riscontrato dei tubi nei quali le spore continuano a crescere. Io ritengo però che sia del tutto infondata l'opinione di questo autore, il quale vorrebbe che un tale fatto rappresenti un'accidentalità, mentre è un fenomeno normale dell'evoluzione dell'alga e che si verifica già in un epoca in cui non è ancora avvenuta la eiaculazione delle spore.

Le molte osservazioni che ho fatto a questo proposito mi portano a ritenere che talvolta soltanto poche spore di una ramificazione continuano a crescere, mentre in altri casi tutte quante aumentano di volume fino a raggiungere dimensioni 5 o 6 volte maggiori delle spore piccole.

Con adatte sostanze coloranti e con forti obbiettivi, si può inoltre facilmente riconoscere che tali spore grandi o macrospore hanno dapprima un nucleo relativamente grande, fornito di membrana e di nucleolo, il quale però non tarda a segmentarsi ripetutamente per dar luogo a quattro e più nuclei secondarî.

La segmentazione, a quanto pare, avviene pel solito processo di frammentazione, ma è difficile stabilirlo con sicurezza, date l'esigue dimensioni dei corpi in questione.

Alla divisione del nucleo tiene dietro la segmentazione del citotoplasma della macrospora in altrettante porzioni quanti sono i nuclei, i quali tendono tutti quanti a star raccolti verso il centro della macrospora. Un po' più tardi le varie porzioni di protoplasma si circondano di una membrana, ed allora le macrospore trasformansi in sporangi.

In certi tubi dell'alga, si può assistere a tutti i passaggi dalla macrospora uninucleata allo sporangio completamente evoluto: in altri punti invece si incontrano soltanto gli sporangi o le macrospore. Va notato però che nei tubi dove compariscono gli sporangi, si incontrano pure le ordinarie piccole spore e che anzi, talora, dei parziali accumuli di queste potrebbero forse essere scambiati cogli sporangi sopra descritti.

Gli autori che mi precedettero, hanno indicata la preseza, nei tubi dell'alga, di goccie di grasso, di corpi clorofilliani e di granuli amilacei.

Il materiale che io aveva a disposizione non mi ha permesso di fare delle ricerche nè sui granuli di clorofilla, nè sui corpi grassi; per quanto riguarda invece l'amido, sono riuscito a dimostrare che le osservazioni dello

Schmitz e del Just non sono esatte, poichè le spore, e specialmente le macrospore, contengono delle minute granulazioni amilacee che trattate col iodio assumono una tinta bruno rossastra al pari dei corpi analoghi che anch'io vidi, come i due autori citati, disseminati nel plasma.

Per mettere in evidenza siffatti corpi è duopo ricorrere all'azione combinata dell'acqua di Javelle e del jodojoduro di potassio.

I granuli amilacei, quando sono un po' grossi, si colorano anche con certe sostanze come il Carmino al Cloralio e presentano nel centro un ilo. Oltre a ciò essi sono stratificati concentricamente e gli strati più interni fissano energicamente il iodio.

Nel protoplasma dei tubi adulti, oltre all'amido, ho anche veduto dei corpi ramosi disseminati fra le spore ed intensamente colorabili col carmino, i quali probabilmente costituiscono prodotti di degenerazione del plasma stesso.

A complemento di queste ricerche debbo aggiungere che, sebbene non mi sia occupato delle alterazioni che il parassita esercita sulla pianta che lo ospita, ciò non di meno ho notato che nelle parti infette i nuclei del parenchima lacunoso delle foglie hanno una spiccata tendenza a presentare delle forme anormali.

Patologia vegetale. — *Marciume radicale delle piantine di Tabacco, causato dalla Thielavia basicola* Zopf. Nota del dott. Vittorio Peglion (1), presentata dal Corrispondente R. Pirotta.

Varî autori hanno studiato le cause dei deperimenti che avvengono spesso nei semenzai di tabacco e più oltre espongo in succinto i resultati delle loro ricerche. Scopo di questa breve nota si è di descrivere una speciale malattia che ha infierito nei semenzai, posti sotto la direzione dell'Agenzia dei Tabacchi di Sansepolcro, e che ha colpito con maggiore intensità delle altre varietà coltivate, il Kentucky-Borley, ed in minor grado anche il Seed-leaf.

Questa malattia consiste in una putrefazione delle radici secondarie e della estremità del fittone, cui segue un rapido ingiallimento della parte aerea della pianta. La parte ancora sana del fittone stesso emette numerose radici avventizie che si sviluppano assai rapidamente, ma che ben di rado possono sostituirsi al sistema radicale normale delle piantine, le quali in breve tempo disseccano e muoiono.

Un esame accurato delle radici putrefatte permette di osservare delle chiazze nere, fuligginose che ricoprono zone estese delle radici medesime;

(1) Lavoro eseguito nella R. Stazione di Patologia vegetale di Roma.

l'esame microscopico vi rivela gli apparati fruttiferi di un fungillo che ha tutti i caratteri della *Thielavia basicola* Zopf.

Questo fungillo della famiglia delle *Perisporiae* è stato accuratamente illustrato dallo Zopf (1), che lo ha riscontrato parassita del sistema radicale di varie piante coltivate, *Lupinus luteus, L. angustifolius, L. albus, L. thermis, Trigonella caerulea, Onobrychis Crista galli, Pisum sativum, Senecio elegans.* Finora il tabacco non figurava fra le piante ospiti di questo fungo che vive eziandio sulle radici di *Cyclamen*, secondo il Sorauer, e di viola mammola, secondo Thaxter, e che analogamente ad altri funghi radicicoli mostra un'adattabilità assai grande riguardo alle piante ospiti, le quali, come risulta da quest'elenco, appartengono a famiglie molto lontane fra loro.

La mortalità delle piantine di tabacco nei semenzai è stata oggetto di accurati studî da parte di J. Behrens (2) ed O. Comes (3). La malattia descritta dal primo autore si manifesta coll'avvizzimento dei cotiledoni e delle prime foglie che diventano in breve tempo molli, glutinose quasi mucillaginose; queste parti alterate anneriscono rapidamente in seguito allo sviluppo di una fitta rete miceliale, sulla quale spuntano ben presto le caratteristiche fruttificazioni dell'*Alternaria tenuis*, le quali ricoprono di uno strato vellutato le piantine morte. Questo fungo, di solito, si comporta da vero saprofita ed è assai diffuso; esso diventa in questo caso parassita perchè trova le piantine di tabacco già ostacolate nello sviluppo da sfavorevoli condizioni esterne, e sopratutto dalla eccessiva umidità e dall'imperfetta aerazione dell'ambiente.

Comes ha descritto una estesa mortalità nelle piantine avvenuta nei semenzai dell'Orto Botanico di Portici « le piantine deperivano in seguito al disfacimento del fittone, il quale cominciava a marcire dal basso in alto ... e nelle parti marcite le cellule presentavano colonie numerosissime di microbi fra cui predominavano quelle del *Bacterium amylobacter*, talvolta, ma non sempre, accompagnate da un micelio fungino riferibile all'*Alternaria tenuis* e da altre ife affatto sterili ed analoghe a quelle della *Fibrillaria*; talvolta si è ravvisata la presenza anche del *Cladosporium herbarum* e dell'*Anguillula radicicola* ».

Tutti i microorganismi succitati conducono di solito una vita strettamente saprofitica, e possono diventare parassiti quando vengano a contatto di piantine già deperite per opera di condizioni esterne sfavorevoli allo sviluppo. Ed anche in questo caso, nel ristagno dell'acqua nel suolo e quindi nella

(1) Zopf W., *Ueber die Wurzelbraüne der Lupinen.* Zeitschr. f. Pflanzenkrankheiten. Band I, 1891, p. 72.

(2) Behrens J., *Ueber den Schwamm der Tabaksetzlinge.* Ibid., 1892, p. 327.

(3) Comes O., *Mortalità delle piantine di tabacco nei semenzai.* Atti del R. Istituto d'incoraggiamento di Napoli, serie 4ª, vol. VI, 1893.

insufficiente aerazione dell'ambiente si deve ricercare la causa prima della alterazione; la presenza dei detti microorganismi rappresenta un epifenomeno.

È pure ovvio attribuire una notevole importanza a queste condizioni sfavorevoli di sviluppo nella ricerca delle cause della malattia che si è sviluppato nei semenzai di Sansepolcro, dove può darsi, che la invasione delle piantine per opera della *Thielavia basicola* sia stata favorita dall'essere la varietà di tabacco piuttosto delicata e dall'imperfetta preparazione dei semenzai, come verrà detto, dopo esposti i caratteri del fungo.

L'esame microscopico delle radicelle annerite mostra le medesime ricoperte da una fitta trama miceliale di aspetto fuligginoso; questo micelio invade la regione epidermica ed i tessuti corticali, distruggendo i contenuti cellulari e dissociando le cellule stesse: esso è costituito da filamenti ad articoli brevi, assai ramificati di colore olivaceo, che attraversano le pareti degli elementi e si aggomitolano nella cavità cellulare sopratutto negli strati più esterni del parenchima corticale. Da questo micelio si dipartono degli ifi che si diffondono nel terreno circostante sotto forma di cordoni costituiti da pochi filamenti lassamente aggregati in guisa da ricordare le rizomorfe caratteristiche di altri funghi sotterranei. Alla superficie esterna della radice compariscono dapprima due forme diverse di fruttificazioni conidiali: la prima è costituita da conidi ialini che si generano all'interno di filamenti eretti, settati, nei quali il protoplasma che riempie l'ultimo articolo si frammenta e dà origine ai conidi che escono dal filamento attraverso ad un apertura situata all'apice del medesimo. Queste ife endoconidiofore, che hanno ricevuto dallo Zopf il nome assai bene appropriato di « Pistolenförmige conidienbildungen » ricordano le fruttificazioni degli *Endoconidium*. I conidi così prodotti hanno in media un diametro longitudinale di 6 μ. e trasversale di 4 μ. I filamenti conidiofori hanno una lunghezza assai variabile in media 60-80 μ con un diametro trasversale di 5-5 $^1/_2$ μ, essi possono produrre 4-5 endoconidi.

La seconda forma conidiale si manifesta quando è già avvenuta la differenziazione degli endoconidî: gli stessi filamenti endoconidiofori, oppure delle brevi ramificazioni del micelio producono dei grupperti di catenelle di spore brune, molto simili a prima vista alle fruttificazioni ibernanti dei *Phragmidium* o di alcuni *Helminthosporium*, ed invero il Sorokine (1) nel 1876 descrisse questa forma come specie a sè sotto il nome di *Helminthosporium fragile*; ogni ramificazione può portare fino a 5 catenelle composte alla lor volta da 4-5 spore ognuna, che a maturità si separano le une dalle altre ed allora misurano da 14-16 μ × 10-12 μ. Sono le spore che Zopf considera come organi ibernanti o clamidospore.

In mezzo ai filamenti conidiofori si formano i periteci: sono corpiccinoli sferoidali, privi di qualsiasi apertura ostiolare, che misurano un diametro

(1) Sorokine, Hedwigia, 1876.

medio di 80-100 μ, a parete piuttosto sottile, dapprima ialina, poscia brunastra. Essi contengono un numero variabile di aschi ovoidi, che scompariscono rapidamente ponendo in libertà all'interno del peritecio 8 spore di color bruno-cioccolatte, limoniformi, provvedute di una grossa goccia oleosa centrale e misuranti 8-10 μ × 4-5.

Non sempre i periteci sono superficiali; talvolta essi si formano nello spessore dei tessuti corticali differenziandosi in seno ad ammassi miceliali.

Non sono riuscito ad osservare la germinazione delle clamidospore e delle ascospore. Gli endoconidî germinano invece assai facilmente nell'acqua e si sviluppano assai rapidamente nelle comuni soluzioni nutritive. Io ne ho fatto delle colture in gelatina di mosto acida, in mosto all'agar-agar ed in fette di patata sterilizzate. Nella gelatina al mosto i conidi perdono la forma cilindrica ed ingrossano diventando ovali; essi emettono da ambo i poli dei tubi germinali che si allungano molto rapidamente producendo un ammasso miceliale di aspetto mucoso, immerso nel substrato nutritivo, che viene rapidamente fluidificato; da questo micelio si dipartono dei filamenti verticali, che sporgono alla superficie del substrato e sui quali si differenziano gli ifi endoconidiofori che presentano la caratteristica forma a pistola. All'epoca della emissione dei primi conidi la coltura è perfettamente bianca, a poco a poco essa assume un aspetto cenerino, ed allora s'inizia la formazione delle catenelle di clamidospore, che maturando sollecitamente, fanno prendere una colorazione brunastra all'intera coltura.

Fino ad oggi non ho potuto seguire la formazione dei periteci.

Raccogliendo con cura la terra a contatto immediato colle radici putrefatte, ponendola in un cristallizzatoio, dopo averla inumidita con acqua distillata, si osserva dopo 24 ore di soggiorno in termostato, un tenue velo miceliale che a guisa di ragnatela avvolge e riunisce i grumi terrosi. Su di esso si differenziano ben presto le varie forme di fruttificazione della *Thielavia basicola*; lo sviluppo del micelio è assai vigoroso e numerosi filamenti si dipartono dai grumi di terra diffondendosi lungo le pareti del cristallizzatoio alle quali aderiscono fortemente. Siffatto adattamento del fungo alla vita saprofitaria trova riscontro nel modo di vita di altri funghi parassiti radicicoli, e fra questi basti citare la *Dematophora necatrix* Hart.

Dato questo facile adattamento, si comprende che questo fungo possa diffondersi nei semenzai: nella confezione di questi si usano largamente terriccio di castagno e letame di stalla, stratificati in guisa da costituire un ambiente caldo e ricco in humus, qual'è necessario per ottenere un sollecito sviluppo delle piantine che vi si coltivano.

Ed a questo punto giova tener presenti le osservazioni fatte da Sorauer (1) a proposito dell'imbrunimento delle radici di *Cyclamen*; egli ha

(1) Sorauer P., *Ueber die Wurzelbraune der Cyclamen*. Zeitschrift f. Pflauzenkrankh. Band. V, p. 18.

constatato che la *Thielavia basicola* è assai diffusa nei terricci, e nelle terre soverchiamente ricche in humus ed umide, nei quali le piante che vi si coltivano, acquistano una notevole predisposizione alle malattie parassitarie. Il fungo danneggia soltanto le piante languenti per l'influenza di altre cause, quali sarebbero per l'appunto un eccesso di sostanza organica o le irrigazioni troppo di sovente ripetute. Modificando queste cure colturali e eseguendo le coltivazioni in terreni meno ricchi, Sorauer ha prevenuto lo sviluppo del male. Ora nella preparazione del terreno dei semenzai, onde accelerare lo sviluppo delle piantine, si esagera facilmente nella quantità di letame e nell'uso delle irrigazioni: spesso lo strato di terriccio che ricopre il letame è assai tenue, in modo che le tenere radici delle piantine giungendo a contatto del letame in via di fermentazione molto attiva sono scottate. Tale stato di cose indebolendo le piantine, le predispone all'invasione dei parassiti che trovano in siffatto ambiente delle condizioni assai favorevoli ed acquistano una virulenza maggiore dell'usuale.

È opportuno perciò di porre in chiaro mediante accurate esperienze quali condizioni siano richieste per lo sviluppo parassitario della *Thielavia basicola* sulle piantine di tabacco. Non è improbabile che alla mortalità piuttosto estesa che si è verificata nei semenzai di Sansepolcro, abbiano contribuito le condizioni colturali delle quali si è fatto un breve cenno. Con una razionale modificazione del sistema di preparazione dei semenzai attualmente in uso, si potrebbe in tal caso porre un argine al diffondersi della malattia. Sarebbe necessario inoltre di sperimentare i vari mezzi di disinfezione del suolo, già in uso contro altri parassiti consimili, e di studiare contemporaneamente il comportamento delle differenti varietà di tabacco verso il parassita onde stabilire se vi sia un differente grado di resistenza. Gli agricoltori di Sansepolcro hanno osservato che le piantine di Seed-leaf sono molto meno colpite di quelle di Kentucky-Borley; ora è bene vedere se le condizioni colturali in cui si trovavano le due varietà erano uguali o se presentavano delle differenze tali da spiegare la differente resistenza.

È da augurare che vengano istituite le ricerche necessarie per risolvere i varî quesiti che riguardano questa malattia, la quale, se trascurata, può arrecare danni assai sensibili ad una delle colture industriali che è bene si diffonda quanto più è possibile nelle varie regioni d'Italia.

Zoologia. — *La Scolopendra cingulata*, Latr. *è ovipara*. Nota di Filippo Silvestri, presentata dal Corrisp. Grassi.

P. Gervais nel volume quarto *Insectes aptères*, p. 14 così scrive:

« Nous avions fait connaître, d'après Audouin, que les Scolopendres proprement dites sont ovovivipares. Cette assertion repose sur l'inspection de jeunes Scolopendres recueillies par MM. Quoy, Gaimard et Dussumier ». Fu dunque primo il Gervais ad asserire che le Scolopendre sono vivipare.

Più tardi Lucas (Bull. Soc. Entom. France, 1868, 4e sér., tom. VIII) presentava in una adunanza della Società entomologica francese quaranta piccole Scolopendre, che egli diceva partorite a questo stadio, e terminava così la sua comunicazione: « le nouveau cas d' ovoviviparite que je communique à la Société, vient confirmer ce qui avait été préalablement avancé à ce sujet, et c'est M. Petit, surveillant aux établissements pénitentiaires de la Guyane, qui a observé ce fait remarquable ».

Fin da questa epoca passò in tutti i libri la viviparità delle Scolopendre, dei quali, per non citarne altri, nominerò tra i recenti i trattati del Claus, Perrier, Emery.

Chi si occupò particolarmente dei Chilopodi, come il Latzel ed altri, sospettarono bensì che le Scolopendre fossero ovipare al pari dei *Cryptops* e degli altri Chilopodi, ma non poterono provare la verità o meno di ciò.

Io il 3 luglio dell' anno scorso trovava sotto una pietra una *Scolopendra cingulata*, che gelosamente custodiva le sue uova, e quest' anno nel mese di giugno ne ho trovate varie parimenti con le loro uova. Resta così accertato che la *Scolopendra cingulata* è ovipara.

Essa custodisce le sue uova accerchiandole con il proprio corpo, e non le abbandona se non molestata violentemente.

Le uova si presentano di un colore giallo-pallido, di forma elittica, misurano mm. 3 nel diametro maggiore e mm. 2,5 nel minore.

Quanto all' asserzione di Gervais e Lucas forse potrebbe essa essere erronea, tanto più che non è fondata su osservazioni loro (che in questo caso sarebbero state assolutamente esatte), ma su osservazioni di gente, che può aver ben facilmente preso le piccole Scolopendre custodite dalla madre ravvolta su sè stessa, come da essa allora partorite. Non ci sarebbe però nulla a meravigliarsi se realmente qualche specie di Scolopendra delle regioni tropicali fosse vivipara.

PERSONALE ACCADEMICO

Pervenne all' Accademia la dolorosa notizia della morte del Socio nazionale senatore prof. Giovanni Cantoni, morto il 15 luglio 1897, e del Socio straniero G. G. S. Steenstrup, mancato ai vivi il 20 giugno 1897; apparteneva il primo all'Accademia dal 7 gennaio 1872, e ne faceva parte il secondo dal 17 aprile 1880.

P. B.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

pervenute all'Accademia prima del 1° agosto 1897.

Fisica — *Sulla non penetrazione delle onde elettriche nello spazio racchiuso da una lamina metallica.* Nota del Corrispondente Augusto Righi.

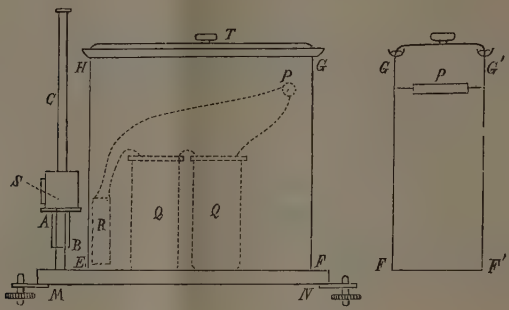
È noto che in uno spazio, completamente circondato da una lamina metallica di sufficiente spessore, l'azione di onde elettriche esistenti nello spazio esterno all' involucro conduttore è nulla. Ciò fu confermato sperimentalmente dal Lodge (1).

Tuttavia, in occasione delle prove fatte di recente in Italia e fuori dal sig. Marconi, con un suo sistema telegrafico, che ha per base l'azione esercitata dalle onde elettriche sui conduttori discontinui, si è asserito (2), che le onde stesse possono agire sul *coherer* ricevitore, anche quando questo sia chiuso in una cassa metallica.

Benchè, specialmente dopo l' esperienza del Lodge, possa apparire superflua una nuova ricerca diretta a confermare l' enunciato richiamato in principio di questo scritto, pure, visto come il sussistere di un dubbio in proposito possa recare ostacoli al libero impiego delle onde elettriche per la telegrafia o altro, giacchè fa sorgere in taluno il timore di esplosioni provocate dall'eventuale produzione di piccole scintille fra pezzi metallici immersi in un corpo esplosivo, quand' anche questo sia contenuto in un involucro metallico chiuso, ho creduto bene d' istituire un' esperienza simile a quella del Lodge, adoperando però un oscillatore più potente, e precisamente uno ad olio di vasellina formato con sfere di 8 c. di diametro.

(1) *The Work of Hertz*, Royal Instit., june 1, 1894.
(2) Nature, june 17, 1894, pag. 164.

Sopra una base di legno *MN* munita di tre viti da livello sorge la parte centrale di un galvanometro di Wiedemann, e cioè l'anello di rame *AB* entro



cui si muove la piccola calamita sospesa, il tubo *C*, che circonda il filo di sospensione, e lo specchietto *S* destinato alle letture. Sulla stessa base è posata una cassa parallelepipeda di rame *EFGH* aperta superiormente ($EF = 35$ c., $FG = 26$ c., $FF' = 17$ c.) entro la quale si trovano il *coherer* *P* (tubo di vetro con due elettrodi di rame pieno di limatura di ferro), due coppie a bicromato *Q*, *Q*, ed uno dei rocchetti a lungo filo *R* del galvanometro, messi in un unico circuito. Il rocchetto è vicinissimo all'ago del galvanometro, ed in opportuna posizione onde agisca su di esso attraverso la parete della cassa. Questa può chiudersi superiormente con un coperchio di rame T.

Per far sì che la comunicazione metallica fra coperchio e cassetta fosse buona, sull'orlo superiore di questa fu saldata in giro una specie di doccia di rame, ed il coperchio venne opportunamente incurvato, affinchè l'orlo del medesimo penetrasse entro la doccia. Il fondo di questa e l'orlo del coperchio furono amalgamati, e la doccia fu riempita di mercurio, come vedesi nella sezione $FF'G'G$ della cassa,

Con questa disposizione, che assicura la continuità metallica dell'involucro conduttore *non si osserva mai il minimo spostamento nell'ago del galvanometro* per quanto si faccia agire l'oscillatore, posto a pochi centimetri da *P*, mentre è certo che, se la cassa non esistesse, si osserverebbe un'azione, quand'anche la distanza fra l'oscillatore ed il ricevitore fosse di qualche centinaio di metri.

Se si ripete l'esperienza dopo avere sostituito al coperchio *T* una lastra di rame non amalgamata, la quale, pur chiudendo la cassetta e toccandone l'orlo, non abbia con questa ovunque buon contatto, si ottiene una fortissima deviazione galvanometrica, tale da far sparire la scala dal campo del cannocchiale, non appena una scintilla scocca nell'oscillatore. Si sa poi che, prima di procedere ad una nuova esperienza, occorre dare alla cassetta, o diretta-

mente al tubo *P*, un piccolo urto, per fare sparire la deviazione e restituire al sistema la primitiva sensibilità.

Come aveva già osservato il Lodge, basta dunque una fenditura strettissima per far sì che le onde *penetrino* nell' interno della cassetta. Invece, un' apertura circolare abbastanza grande (p. es. di 6 c. praticata nel coperchio) non dà luogo che ad una azione debolissima. Occorre però che nessuna porzione del circuito, di cui fa parte il tubo *P*, esca dal foro, come pure che nessun conduttore, comunicante o no col detto circuito, esca dalla cassa. Se queste condizioni non sono soddisfatte, l' azione sul tubo *P* si manifesta, spesso con grande energia.

Dunque, perchè l' azione delle onde nell' interno della cassa sia rigorosamente nulla, è necessario che le lastre metalliche, dalle quali la cassa risulta formata, sieno saldate assieme, od almeno comunichino fra loro ovunque e nel modo migliore. Se questa condizione è perfettamente soddisfatta, nessuna scintilla potrà essere provocata dalle onde nell' interno della cassa, e se questa contiene dei corpi capaci di esplodere, nulla si avrà a temere; invece questa assoluta sicurezza non si avrà, se le pareti della cassa si toccano reciprocamente in pochi punti, quantunque la probabilità che sieno verificate le condizioni necessarie a che delle scintille possano prodursi, sia certamente minima.

Che le onde penetrino benissimo nella cassa, quando in questa esistono delle fenditure strettissime, ed assai scarsamente invece, quando la cassa ha aperture di forma circolare o quasi, fu dimostrato dal Lodge, ed io non ho fatto che confermare questo fatto interessante. Secondo me, quando il Lodge parla di penetrazione delle onde nella cassa, egli adopera un linguaggio figurato, e vuole esprimere semplicemente il fatto constatato, dell' azione che si manifesta sul *coherer*. Il modo nel quale questa azione si produce, resta dunque a specificarsi. Probabilmente si deve qui prendere in considerazione l' effetto delle onde *secondarie* (1) dovute alle oscillazioni elettriche, provocate nelle varie parti metalliche costituenti la cassa. Soltanto quando queste varie parti comunicano perfettamente fra loro, quelle oscillazioni sono tali che nessuna azione può manifestarsi nell' interno della cassa.

Fisica. — *Sui magneti Jamin.* Nota di M. Ascoli, presentata dal Socio Blaserna.

I magneti Jamin sono formati, come è noto, da molte lamine magnetizzate separatamente e poi riunite in fascio. Con ciò si ottiene una magnetizzazione maggiore di quella che si otterrebbe magnetizzando collo stesso campo il fascio bell' e formato. Generalmente si spiega questo fatto ricor-

(1) *L' Ottica delle oscillazioni elettriche,* parte 1ª, cap. II.

rendo a speciale comportamento magnetico dei corpi. Ma la spiegazione a mio credere è assai più semplice. E voglio qui accennarla come uno dei numerosi esempî nei quali le nozioni che si posseggono sul magnetismo e che furono così lucidamente sintetizzate dai lavori di Warburg e di Ewing bastano per l'interpretazione di fenomeni che in apparenza possono sembrare indizio di nuove proprietà.

Immaginiamo di tracciare, per il materiale che si considera, il ciclo di magnetizzazione corrispondente ad una intensità massima OH del campo (v. fig. 1). Nella figura si intende che le ascisse rappresentino le vere

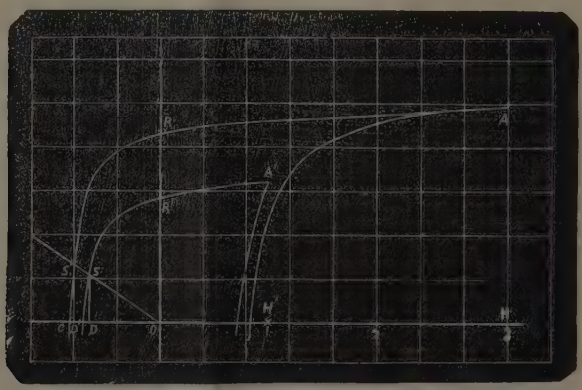


Fig. 1.

forze magnetizzanti e le ordinate le *intensità* corrispondenti del magnetismo indotto. È la linea che si otterrebbe sperimentando sopra un toro o al centro di un cilindro infinitamente lungo. Supponiamo che ciascuna lamina del fascio Jamin abbia una sezione molto piccola rispetto alla lunghezza, la linea tracciata ARC varrà anche per ciascuna lamina. L'ordinata OR rappresenterà cioè il magnetismo residuo di ciascuna lamina magnetizzata separamente.

Se invece riuniamo tra loro molte lamine, abbiamo un prisma di grande sezione in ogni punto del quale diventa sensibilissima la forza smagnetizzante. Per modo che mettendolo nel medesimo campo OH si ha, ad esempio, al centro, una forza magnetizzante effettiva molto minore di OH; la indichiamo con OH'. Partendo da questo valore estremo tracciamo il ciclo, $A'R'C'$, avente per ascisse le forze magnetizzanti vere. Il magnetismo residuo, in questo caso non è OR', giacchè quando si toglie il corpo dal campo applicato, esso rimane nel proprio campo smagnetizzante, cioè è soggetto ad una forza magnetica negativa OD; il magnetismo residuo è dunque in questo caso DS, ordinata corrispondente all'ascissa OD. Siccome la forza smagnetizzante si può esprimere col prodotto di un fattore smagnetizzante per l'intensità del magnetismo, la tangente dell'angolo che la retta OS fa coll'asse dell I

rappresenta appunto il fattore smagnetizzante proprio alla parte centrale del fascio.

Torniamo ora a considerare una sola lamina col suo magnetismo residuo OR. Riuniamone ad essa una seconda, poi una terza, una quarta ecc. in modo che la sezione vada man mano crescendo. La forza smagnetizzante insensibile per una lamina sola va man mano crescendo, e quindi il magnetismo va man mano decrescendo dal punto R verso il punto C. Quando si sarà formato l'intero fascio, la forza smagnetizzante sarà data dal prodotto dell'intensità residua per il fattore smagnetizzante proprio al fascio stesso, ossia saremo giunti nel punto S' dove il ciclo ARC incontra il prolungamento della retta OS. Ecco dunque che otteniamo, col riunire diverse lamine, una intensità $D'F'$ (media) della magnetizzazione residua che supera quella (DS) ottenuta sul fascio intero e sta con questa nel rapporto delle due lunghezze OS' ed OS.

Nel verificare sperimentalmente e quantitativamente questa teoria s'incontra qualche difficoltà facilmente prevedibile. Il ragionamento fatto ora si può applicare a ciascun punto del fascio, ad esempio a ciascun punto della sezione centrale. Ora, se l'intensità magnetica fosse uguale in tutti i punti, il ragionamento stesso si potrebbe senz'altro estendere all'intero fascio; ma, come è noto (1), nei magneti corti la distribuzione non è uniforme, ossia facendo descrivere al fascio un ciclo magnetico, ciascun punto della sezione descrive un ciclo diverso, e la serie dei valori medî, che è quella che misuriamo col metodo balistico, non coincide in generale con nessun ciclo speciale.

Mancando uno studio rigoroso e completo sulla distribuzione del magnetismo residuo, analogo a quello da me fatto sul magnetismo totale, dobbiamo contentarci, nella verifica sperimentale, di operare come se la distribuzione fosse uniforme, e limitare il confronto dell'esperienza colla teoria ai rapporti piuttosto che ai valori assoluti, giacchè la mancanza di uniformità affettando ugualmente i casi messi a confronto apporterà variazioni certamente maggiori nei valori assoluti che nei loro rapporti.

Premesso questo, ecco come ho proceduto per la verifica sperimentale dell'accennata teoria.

Ho scelto, per facilitare le esperienze, un fascio di fili anzichè di lamine. Esso era composto di 200 fili di acciaio lunghi 30 cm. e del diametro di 0,1, collocati in una cunetta di legno a sezione rettangolare e tenuti stretti in essa con anelli di caoutchouc, in modo che il fascio si potesse facilmente scomporre e ricomporre. La sezione rettangolare aveva i lati di 2,0 e 1,0 cm.

I. Si è tracciato il ciclo $ARS'C$ per un solo filo, col metodo balistico applicato nel modo indicato da Ewing e Klaassen (2). L'elice indotta era av-

(1) V. diverse Note da me pubblicate in questi Rendiconti nel 1894.

(2) V. *Lumière électrique*, 1894.

volta sul filo stesso ed aveva 400 spire di filo di 0,01 sopra 4 strati. La spirale magnetizzante era quella adoperata nelle altre mie ricerche e la corrente massima usata nel descrivere il ciclo era di $\pm$ 3 amp. (corrispondente ad $H = 57{,}5$ c.g.s.).

II. Pel medesimo filo si è tracciata la curva normale prendendo per ascisse le correnti magnetizzanti e per ordinate le deviazioni balistiche ottenute coll'inversione delle correnti stesse. Trattandosi di un filo lungo 300 diametri, si può ritenere che questa rappresenti la vera curva normale del materiale. Le ordinate di queste curve, per esser paragonabili con quelle del ciclo prima tracciato, si devono divider per 2.

III. Analoga linea si traccia pel fascio di 200 fili. In questo caso la spirale indotta aveva solo 4 spire. Per modo che le deviazioni balistiche si rendono paragonabili con quelle del caso precedente (in cui la sezione è 200 volte minore, ma il numero delle spire 100 volte maggiore) dividendole per 2.

Il confronto di queste due curve e precisamente la differenza delle ascisse che in esse corrispondono ad una uguale ordinata, dà la forza smagnetizzante, la quale divisa per l'ordinata dà il fattore smagnetizzante nelle unità arbitrarie qui scelte. Ciò permette di tracciare la retta OS' (v. fig. 1). Il confronto stesso ci dà direttamente il vero valore della forza magnetica agente sul fascio quando la corrente è di 3 ampère, cioè ha il valor massimo raggiunto nelle esperienze sul filo unico: si trovò per questo valore 1,07; cioè la forza magnetica è ridotta a circa un terzo.

IV. Si traccia per un filo unico (lo stesso prima studiato) il ciclo di magnetizzazione variando la forza magnetizzante tra i limiti $\pm 1{,}07$; è il ciclo $A'R'C'$ della fig. 1. Si hanno così i due segmenti OS', OS il cui rapporto, secondo la teoria enunciata, deve essere uguale a quello delle intensità residue del fascio magnetizzato filo per filo e del fascio magnettizzato dopo formato.

V. Si determina quest'ultimo rapporto ponendo al centro del fascio un elica secondaria ed allontanandola rapidamente. L'esperienza si ripete sul fascio successivamente magnetizzato nei due modi, sempre colla corrente di 3 amp.

Nei limiti della precisione che qui si può sperare è lecito supporre omogeneo il materiale, e quindi ammettere che tutti i fili singolarmente esaminati darebbero lo stesso risultato del filo unico effettivamente studiato.

Nella tabella I sono raccolti alcuni dei valori che hanno servito a tracciare le curve relative al filo unico ed al fascio. La colonna 1 contiene le intensità della corrente magnetizzante espresse in ampère (ascisse); le 2 e 3 le deviazioni balistiche ottenute col filo e col fascio (queste ridotte come è detto sopra) e proporzionali alle intensità magnetiche medie; la 4 la differenza tra le ascisse delle due linee corrispondenti all'ordinata della colonna 3; la 5 il rapporto tra i numeri della 4 e quelli della 3, cioè il fattore sma-

gnetizzante N; quest'ultimo è risultato alquanto variabile, ma pel tratto che ci interessa si può prendere il valore 0,0074 (1).

Tabella I.

1	2	3	4	5
i	I	I′	NI′	N
0.37	9.0	8.4		
0.50	16.8	12.4		
0.70	49.1	19.1		
0.90	104.8	27.1		
1.10	137.9	36.1	0.23	0.0064
1.40	161.0	51.0	0.34	0.0066
1.70	173.5	65,3	0.47	0.0073
3.00	200.8	131.2	0.97	0.0074
4.00	210.9	175.4	1.12	0.0063
5.00	217.8	204.7		
6.00	225.6	219.5		
7.00	229.5	228.9		

La tabella II contiene i dati che servirono a costruire i cicli tra $\pm$ 3,00 amp. e $\pm$ 1,06. Le deviazioni δ e δ' sono ottenute sempre partendo dalla corrente massima (3,0 o 1,06) e invertendola sopra un circuito di resistenza decrescente da ∞ fino al valore corrispondente alla corrente massima. I valori di i ed i' sono quelli della corrente dopo l'inversione.

Tabella II.

i	δ	i'	δ'
0.00	15.1	0.000	8.4
0.20	17.8	0.118	10.0
0.28	19.0	0.200	11.2
0.40	22 0	0.300	13.4
0.53	27.2	0.403	16.6
0.67	39.0	0.508	21.7
0.85	112.0	0.600	30.0
1.64	185.5	0.718	59.0
1.85	188.5	0.815	92.5
2.10	192.1	0.915	113.7
2.23	193.7	0.973	121.1
2.40	195.9	1.060	128.7
2.70	197.9		
2.93	200.0		
3.00	201.0		

(1) Le misure di cui qui riportiamo i risultati furono eseguite dall'ing. R. Salvadori.

I cicli della fig. 1 sono tracciati con questi valori. Il rapporto tra i segmenti OS' ed OS graficamente determinato è

1,24.

Magnetizzati poi uno a uno i 200 fili colla corrente di 3 amp. e messi a posto uno a uno con cura nella cunetta di legno, si ottenne estraendo un'elica indotta di 8 spire (nel modo detto sopra) la deviazione di mm. 59,2; colla medesima elica si ottenne invece pel fascio magnetizzato colla corrente di 3 amp. dopo formato, la deviazione di mm. 47,2. Il rapporto tra questi due numeri è

1,25.

La concordanza di questo valore col precedente è tale che la verifica della teoria si può dire riuscita perfettamente. Tuttavia ho ripetuto la stessa serie di esperienze in altre condizioni ottenendo sempre lo stesso soddisfacente risultato.

Questa verifica non mi pare senza importanza, perchè mostra ancora una volta che dalle cognizioni che si posseggono intorno al materiale, cioè dalla conoscenza della curva normale e dei cicli di isteresi si può dedurre immediatamente l'interpretazione di taluni fenomeni che furono spesso attribuiti a speciali proprietà. In altra occasione darò altri esempi analoghi.

Fisica. — *Sulla velocità dei raggi catodici* [1]. Nota di Q. Majorana, presentata dal Socio Blaserna.

Le differenze che corrono tra la natura dei raggi catodici e quella delle altre radiazioni conosciute, sono ben note. Caratterizzano in ispecial modo i raggi catodici, il peculiare loro modo di emanare dall'elettrodo negativo, e la loro deviabilità in un campo magnetico.

In conseguenza di queste proprietà, molti fisici, specie quelli della scuola inglese con a capo Crookes, appoggiano la teoria materialista dei raggi catodici, paragonando questi, a getti di particelle materiali elettrizzate. Contro tale ipotesi si è schierata la scuola tedesca con Goldstein, Hertz, Wiedemann ecc., sostenendo che i raggi catodici debbano essere di natura simile a quella della luce ordinaria, cioè vibrazioni eteree. Ricorderò a proposito l'argomentazione di Hertz, il quale equiparava la deviabilità dei raggi catodici nei campi magnetici, alla rotazione del piano di polarizzazione della luce ordinaria, nelle stesse condizioni.

Benchè queste due ipotesi sieno già conosciute da quasi un ventennio, pure, sin'oggi, nessuna delle due è stata definitivamente abbandonata.

Ora un dato di fatto che arrecherebbe molta luce sulla interpretazione di questi fenomeni, sarebbe certamente la conoscenza del valore della velo-

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto Fisico dell'Università di Roma.

cità dei raggi catodici. Giacchè, se questi dovessero ritenersi costituiti da vibrazioni eteree, è da aspettarsi che quel valore sia dello stesso ordine di quello della velocità della luce; mentre ammettendo la teoria materialista di Crookes, ripugnerebbe alla nostra mente, che particelle pesanti potessero essere dotate di velocità simile a quella di propagazione delle vibrazioni eteree.

Devesi a J. J. Thomson (1) il primo tentativo di determinazione di questa velocità; quel fisico osservando la differenza di tempo che intercede tra i due istanti in cui, due tratti diversi di un tubo di scarica situati a diversa distanza del catodo, diventano fluorescenti, sotto l'azione dei raggi catodici, emananti istantaneamente da quello, arriva alla conclusione che quella velocità sia di 190,000 metri a secondo; valore che all'incirca è $\frac{1}{1000}$ di quello della velocità della luce. Ma benchè questo valore trovi una coincidenza con altro ottenuto dallo stesso fisico, considerando la curvatura dei raggi catodici nei campi magnetici, esso non offre un grande affidamento. Infatti è noto che i fenomeni di fluorescenza o di fosforescenza sono relativamente lunghi, e può quindi incorrere in errore chi, dalla osservazione di essi, volesse dedurre il valore degli intervalli di tempo esistenti tra le manifestazioni istantanee di agenti che li provocano.

Altri tentativi sono stati fatti recentemente da Des Coudres e indi da Wiechert (2).

Questi fisici servendosi dell'azione del campo magnetico creato dalla stessa scarica che genera i raggi catodici, sono arrivati, con metodi differenti, a cifre poco concordanti tra loro e con quelle di Thomson.

Pertanto, volendo io procedere in modo più sicuro alla determinazione della velocità dei raggi catodici, ho abbandonato i metodi sin qui seguiti, ed ho tratto partito da una proprietà ben nota di quei raggi. Voglio dire delle cariche elettrostatiche da questi generati sui corpi posti sul loro cammino.

In una Nota precedente (3) ho accennato ad uno studio da me fatto sulla natura di queste cariche; nell'attuale faccio vedere come esse possano venire utilizzate nelle presenti ricerche.

Il tubo di scarica da me usato è indicato nella figura 1.

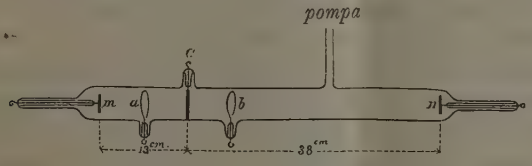


Fig. 1. 1 : 10 dal vero.

(1) *On the velocity of the cathode-rays.* Philos. Magaz., vol. XXXVIII, pag. 358, 1894.
(2) Beiblätter, 1897, n. 5, p. 443.
(3) Rend. Acc. Lincei 4 luglio 1897.

Il catodo *C* è posto fra due anodi in forma di anello *a*, *b*. I due anodi sono equidistanti dal catodo; e questo, come si scorge dal disegno, non si trova sulla parte centrale del tubo, ma più vicino al lato di sinistra. Alle due estremità del tubo si trovano due elettrodi *m*, *n*, in forma di dischi, i quali vengono colpiti dai raggi catodici, emananti da *C*. Per quanto dissi nella mia Nota precedentemente citata, se si vuole che dal disco *C* emanino dei raggi catodici, tanto a destra che a sinistra, occorre assolutamente adottare il ripiego di usare i due anodi *a* e *b* come è stato indicato. Giacchè essendo il disco *C* di diametro poco inferiore a quello del tubo, qualora venisse adoperato soltanto uno dei due anodi, la produzione dei raggi catodici verrebbe limitata al corrispondente lato del tubo di scarica.

Suppongasi ora di unire *C* col polo negativo di un rocchetto di induzione, e *a* e *b* col positivo; quando la rarefazione del tubo ha raggiunto il dovuto valore, i due dischi *m*, *n* vengono colpiti dai raggi catodici, e grazie alla loro superficie piuttosto grande, si elettrizzano fortemente. Ciò può constatarsi avvicinando un dito ad uno dei fili di platino comunicanti con *m* o con *n*; si vedrà allora, ad ogni interruzione del rocchetto, una scintilla smilza, lunga talvolta anche un centimetro. Tali scintille sono effettivamente dovute ai raggi catodici, giacchè quando questi vengono deviati con un potente magnete, esse si impiccoliscono e talvolta si annullano.

I due dischi *m n* si trovano a differente distanza dal catodo; e propriamente il tratto *Cm* è più corto di 25 cm. del tratto *Cn*. Ora è naturale ammettere che, se una scarica veramente istantanea traversa il tubo mediante gli elettrodi *C*, *a* e *b*, si abbiano due emissioni istantanee e contemporanee di raggi catodici alla destra e alla sinistra del catodo; e poichè i due fasci di raggi catodici, per arrivare ai due dischi *m*, *n*, debbono percorrere cammini di differente lunghezza, le scintille che si traggono da *m* ed *n* con dei conduttori posti in comunicazione col suolo o con delle capacità, avverranno in istanti di tempo diversi; e ciò dipendentemente dal fatto che la velocità dei raggi catodici qualunque essa sia, non può essere infinita. La conoscenza dell' intervallo di tempo compreso fra quei due istanti può quindi condurre alla determinazione della velocità dei raggi catodici.

Per studiare questo intervallo di tempo, mi sono servito in principio della disposizione della fig. 2. Una piccola sfera *S*, posta in comunicazione col suolo, è situata tra due punte di platino *P*, *Q*, ciascuna delle quali è collegata con uno dei dischi *m*, *n*, della fig. 1. Quando il tubo descritto è traversato dalla scarica di un rocchetto di induzione, appaiono due scintille tra la sfera e le due punte, per ogni oscillazione dell' interruttore di Foucault. Quelle scintille, guardate direttamente, si presentano come due segmenti rettilinei l' uno sul prolungamento dell' altro; e l' esame di esse con uno specchio girante, potrebbe rivelare se esse avvengano contemporaneamente. Ma l' uso di uno specchio, girante anche con piccola velocità, rivela invece che il fenomeno di

quelle scintille è molto complesso ed irregolare. Infatti ad ogni interruzione del rocchetto, e quindi ad ogni emissione dei raggi catodici, non corrisponde una sola coppia di scintille, ma una diecina per lo meno, succedentisi ad intervalli di tempo relativamente lunghi: $\frac{1}{50}$ di secondo circa. Inoltre ciascuna coppia di scintille non è sempre costituita da due tratti rettilinei l'uno in prolungamento dell'altro, e spesso è facilissimo osservare uno spostamento secondo il senso di rotazione dello specchio, sia di quella di destra che di quella di sinistra.

Quest'ultima circostanza fa dunque supporre che quelle scintille non avvengano immediatamente dopo la formazione delle cariche sopra i due dischi laterali del tubo, ma talvolta esse ritardano, forse in conseguenza della insufficienza delle cariche stesse.

Ho allora abbandonato l'uso dello spinterometro descritto, ed ho ricorso ad altro principio. La scarica attraverso un gas rarefatto, specie quando questo presenta la massima conducibilità ($^1/_{10}$ di millimetro di pressione) può avvenire dentro limiti molto estesi del potenziale del corpo che si scarica. Questo fatto mi ha indotto a sostituire allo spinterometro della figura 2,

Fig. 2, al naturale.

un tubo ad aria rarefatta, di speciale costruzione che indico nella fig. 3. Esso è costituito da due tratti di tubo capillare $c\,c'$ saldati oppostamente

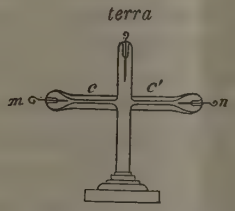


Fig. 3. 1 : 3 del vero.

a forma di croce, su di altro tubo di diametro più grande. I due tratti capillari portano due elettrodi filiformi che vengono posti in comunicazione con i dischi $m\,n$ della fig. 1, e un terzo elettrodo posto a terra si trova nel

ramo a diametro grande. Il tubo è rarefatto ad $^1/_{10}$ di mm. circa. Quando la scarica del rocchetto traversa il tubo della figura 1, i tratti capillari dell'apparecchio ora descritto si illuminano. Deviando nel tubo principale con un magnete, i raggi catodici che colpiscono il disco m, o il disco n, si oscura in corrispondenza, il tratto di sinistra o il tratto di destra del tubo della fig. 3.

Esaminando il fenomeno luminoso che si manifesta in questo tubo, con uno specchio, girante con moderata velocità attorno ad un asse parallelo ai tratti luminosi, si osserva bensì che a ciascuna scarica traversante il tubo principale corrisponde una serie di cariche parziali, ma le due braccia del tubo si illuminano in guisa che le loro immagini appaiano sempre l'una sul prolungamento dell'altra. Resta così evitato l'inconveniente accennato nel caso delle due scintille nell'aria.

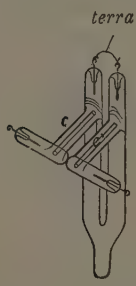


Fig. 4. 1 : 3 del vero.

Ma il tubo descritto presenta il difetto di un potere luminoso assai debole, talchè riesce assai difficile il suo esame già alla distanza di qualche metro con uno specchio girante. Ad evitare quest'inconveniente ho dato ad esso la forma della figura 4, dove i tratti capillari $c\,c'$ sono paralleli e vicini, e la luce che essi emettono, può venire osservata secondo i loro assi. Con ciò si esamina un fenomeno luminoso più intenso costituito da due cerchietti di diametro eguale a quello dei tubi capillari $c\,c'$, anzichè da due tratti rettilinei.

Ho detto che servendosi, della disposizione accennata, il fenomeno luminoso che si osserva collo specchio girante nei tubi descritti, è sempre multiplo, per ciascuna scarica del rocchetto. Ora sorge il dubbio se questa molteplicità sia dovuta ad una corrispondente molteplicità della scarica originaria che traversa il tubo principale, oppure provenga dallo speciale modo di caricarsi e di scaricarsi dei dischi m, n. A sciogliere questo dubbio basta esaminare direttamente con lo specchio girante la scarica del rocchetto, facendola traversare, oltre che per il tubo principale, anche per un corto spinterometro. Si osserva allora che le scintille che scoccano in questo, presentano esattamente gli stessi caratteri, osservati nei piccoli tubi sussidiarî descritti. E poichè è chiaro che per l'attuale studio, il fatto di dover esaminare delle scariche multiple, anzichè semplici e ben distinte, implica una maggiore difficoltà di osservazione, così è naturale che io abbia tentato di trovare una disposizione, che fosse priva dell'inconveniente accennato.

Lo spazio non mi consente di descrivere tutti i tentativi da me fatti; mi limito quindi a dire, della disposizione che sotto quel riguardo mi ha fornito i migliori risultati. Ho abbandonato l'uso del rocchetto di induzione sostituendovi una macchina di Holtz a 4 dischi. Essa è schematicamente indicata in H (fig. 5), ed è fornita dei soliti condensatori C.

Le armature interne di questi danno delle scintille in S, e la lunghezza di queste scintille può essere variata a volontà. Le esterne sono invece collegate

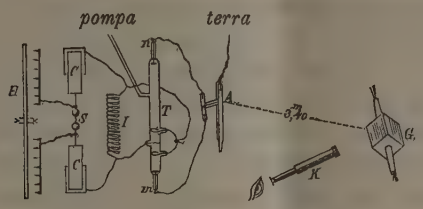


Fig. 5.

con una resistenza induttiva I, e col tubo principale di scarica descritto T. La resistenza I ha lo scopo di permettere facilmente, la formazione delle cariche dei condensatori C, e di evitare nello stesso tempo una continua e debole illuminazione del tubo T. Ad ogni scintilla in S corrisponde un' unica scarica in T, e il tubo ausiliario A, collegato con T come si è detto, ed esaminato con lo specchio girante G e con un cannocchiale, fornisce due unici punti luminosi, che, per qualunque velocità dello specchio, non si scompongono in altri. Lo specchio G è costituito da un cubo di 37 mm. di lato, di acciajo, a tutta tempera, portato a pulimento su quattro facce; ed è stato costruito dalla casa Koenig di Parigi. Esso è mosso da un motore elettrico, e può fare sino a 300 giri a minuto secondo. Ma per i risultati che ora riporto, è sufficiente che ne faccia solo 150 circa.

Si metta in moto la macchina di Holtz, e si regoli lo spinterometro S in guisa che in esso scocchino 4 o 5 scintille al minuto secondo. Ho dovuto convincermi che, con gli apparecchi da me usati e con la disposizione indicata, questa è la frequenza più adatta per delle buone misure. Una frequenza più grande genererebbe, in conseguenza delle cariche più piccole, un indebolimento nel fenomeno luminoso del tubo A, tale da renderne difficile l'osservazione; mentre una frequenza minore, avrebbe l' inconveniente di rendere meno probabile che l' immagine riflessa da una delle facce dello specchio G possa essere vista attraverso il cannocchiale K. Operando come si è detto si osserva, guardando col cannocchiale K, l' immagine dei due punti luminosi di A, ogni 20 o 30 secondi.

Se lo specchio fa circa 150 giri a minuto secondo, le immagini dei due punti m, n del tubo A non si osservano più sulla stessa orizzontale e quella del punto n, è alquanto spostata rispetto all' altra, secondo il senso di rotazione dello specchio. Ciò indica evidentemente un ritardo del fenomeno luminoso che avviene in n su quello che avviene in m. È difficile apprezzare con grande esattezza il valore di questo spostamento, trattandosi di fenomeni

luminosi relativamente deboli, e che sono visibili, solo dopo che l'osservatore si è abituato all'oscurità della sala di esperimento. Anzi a causa della piccola intensità luminosa dei due punti, tutti i tentativi che ho fatto per ottenerne delle immagini fotografiche, sono stati infruttuosi. Pur tuttavia è con buona approssimazione che posso ritenere che nelle condizioni indicate quello spostamento è di due volte il diametro del punto luminoso cioè di 2,5 mm. Interessa notare che riferendo il valore di quello spostamento, alla grandezza delle immagini dei due cerchietti luminosi, è inutile tener conto dell'ingrandimento del canocchiale K, e della distanza di questo dallo specchio girante. Per calcolare il valore della velocità dei raggi catodici in base a questo dato, ricorro alla figura 6. Indichi A la posizione dei due punti lumi-

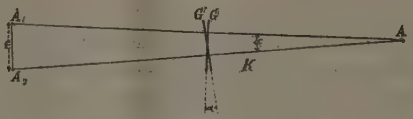


Fig. 6.

nosi, che possono ritenersi coincidenti; e sia G la posizione dello specchio per la quale il punto A dall'occhio dell'osservatore situato in K viene visto in A_1; in tale posizione si ammetta che avvenga il fenomeno luminoso in m. Un istante dopo avviene quello in n. Intanto lo specchio si è spostato dell'angolo α, e l'immagine di A sarà in A_2. Il segmento ε rappresenta dunque quei 2,5 mm. che precedentemente si sono apprezzati.

Sia n il numero dei giri a minuto secondo dello specchio, d la distanza del tubo A dallo specchio, ed L la differenza di cammino dei due fasci di raggi catodici nel tubo della fig. 1; è facile riconoscere che la velocità v dei raggi catodici, è data da

$$v = \frac{4\,\pi\,d\,n\,L}{\varepsilon}$$

Sostituendo in questa i valori delle varie lunghezze espresse in metri e quello di n, sarà

$$v = \frac{4\,.\,\pi\,.\,3{,}40\,.\,140\,.\,0{,}25}{0{,}0025} = 600.000\ \frac{\text{metri}}{\text{secondi}}$$

Questo valore è notevolmente più grande di quello trovato dai J. J. Thomson; ma è facile conciliare questa divergenza, tenendo conto delle seguenti considerazioni.

Osservando mediante lo specchio girante l'immagine dei due punti luminosi del tubo A (fig. 5), accade spesso di vedere che esse sono fornite di code luminose lunghe perfino 6 o 7 millimetri, quando lo specchio fa 140

giri a 1″. Queste code sono però, molto meno vivaci, in intensità luminosa, che non i punti stessi.

Ora è anche agevole osservare che la coda luminosa del punto n (disco più lontano dal catodo) è molto più lunga di quella di m; e questa alle volte manca affatto. Se dunque si considera il caso di una coda luminosa di 7 mm., si vede che il valore di ε può anche essere scelto di 10 mm. E allora la velocità v risulta eguale a 150,000 m., valore che è ancora più piccolo di quello trovato da Thomson. È dunque da ritenersi che i raggi catodici che si ottengono nei tubi ordinarî di scarica, sieno costituiti da raggi di velocità diversa; e che questa può variare tra i limiti abbastanza estesi di 100 e 600 km. a minuto secondo. Un'ultima osservazione può essere fatta.

Si faccia agire un magnete non troppo forte sopra il fascio di raggi catodici che investe il disco n (fig. 5); in guisa però che il tratto capillare del tubo A collegato con n non si spenga del tutto, e sia ancora abbastanza visibile. Si può allora osservare che l'immagine del punto luminoso n del tubo A, data dallo specchio in moto, non è più accompagnata dalla coda luminosa anzidetta. Questo fatto conferma una supposizione molto nota, che cioè i raggi catodici più deviabili sieno anche i meno veloci.

Fisica. — *Sulla doppia rifrazione elettrica del legno* [1]. Nota del prof. Domenico Mazzotto, presentata dal Corrispondente Naccari.

1.° *Preliminari.* Le belle ricerche del Righi [2] [3] [4] e del Mack [5] sulla doppia rifrazione che subiscono le onde elettriche propagantesi nell'aria quando attraversano, trasversalmente alle fibre, degli strati di legno, specialmente d'abete e la facilità con cui si può, usando un mio metodo, in altre occasione descritto ed applicato [6] [7], determinare l'indice di rifrazione elettrica dei solidi, mi invogliarono a determinare con esso metodo, per varie qualità di legno, i due indici principali di rifrazione corrispondenti a vibrazioni perpendicolari o parallele alle fibre. E tanto più mi sembrava opportuna questa ricerca, inquantochè i risultati del Righi e del Mack, se si accordano nel constatare il fatto della doppia rifrazione del legno, constatato in seguito anche dallo Spielmann [8] e dal Lampa [9], non si accordano perfettamente sui valori

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Fisica della R. Università di Sassari.
(2) A. Righi, R. Accademia delle scienze di Bologna, serie 5ª, tom. IV, pag. 487 (1894).
(3) A. Righi, Wied. Ann. vol LV, pag. 389 (1895).
(4) A. Righi, *L'ottica delle oscillazioni elettriche.* Bologna, Zanichelli 1897, § 50.
(5) K. Mack, Wied. Ann. vol. LIV, pag. 342 (1895), e vol. LVI, pag. 719 (1895).
(6) D. Mazzotto, Nuovo Cimento, serie 4ª, vol. II, pag. 296 (1895).
(7) D. Mazzotto, Rend. Acc. Lincei, vol. V; II sem., serie 5ª, pag. 301 (1896).
(8) J. Spielmann, Wied. Ann. Beiblätter, vol. XX, pag. 1005 (1896).
(9) A. Lampa, Sitzungsbericht der K. Acc. in Wien. vol. CV, II, pag. 596 (1896).

da attribuirsi agli indici principali. Infatti il Mack, che operò con onde di 66 cm. nell'aria trovò per l'abete i valori:

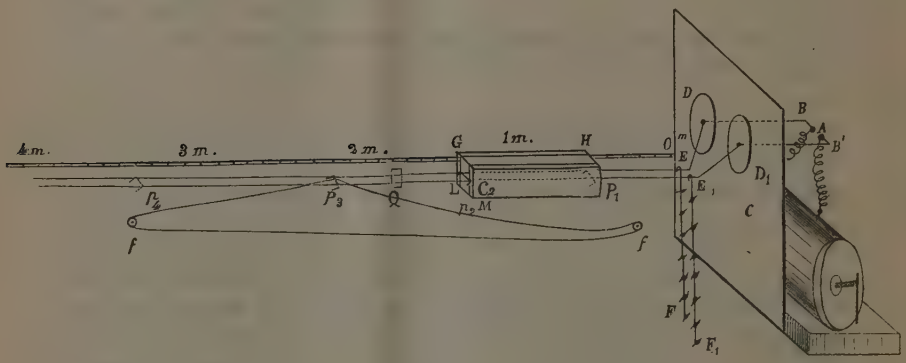
$n_1 = 1{,}75$ con vibrazioni perpendicolari alle fibre

$n_2 = 2{,}15$ con vibrazioni parallele alle fibre

con una differenza quindi di 0,40 fra i due indici, mentre il Righi, operando con onde di 10,7 cm. nell'aria, trovò che una lamina d'abete di 13,7 cm. si comportava come una lamina quarto-d'-onda, ed è facile dedurre che, secondo questa determinazione, la differenza fra i due indici di rifrazione sarebbe $n_2 - n_1 = 0{,}196$ cioè metà di quella trovata dal Mack.

Nelle mie esperienze credetti utile di aggiungere alla determinazione dei due indici nei casi indicati, anche quella relativa al caso di propagazione in senso parallelo alle fibre.

2.° *Apparato.* La figura annessa presenta uno schizzo dell'apparato di Lecher da me usato in queste e nelle precedenti esperienze per la cui



descrizione rimando alle mie Note sopra citate ed all'altra mia Nota (1) nella quale sono descritti gli effetti dell'applicazione delle appendici EF, E_1F_1.

L'apparato, senza appendici, quando il 1° ponte era a 50 cm. sui fili secondarî, dava la semionda primaria di 680 cm. e la secondaria di 110 cm. In queste esperienze feci sempre uso della vibrazione secondaria.

I blocchi di legno da studiare aveano la forma di parallelepipedo GHLM. (GH = 80; GL = 12; LM = 12 cm. all'incirca) cogli spigoli più lungi disposti parallelamente e simmetricamente rispetto ai fili secondarî, ed erano costituiti da tre parallelepipedi di egual lunghezza ed altezza, posti l'uno accanto all'altro e tenuti serrati da morse di legno (non rappresentate nella figura). Il parallelepipedo centrale avea la larghezza di 6 cm., uguale cioè alla distanza dei fili secondarî, e questi erano incastrati in una piccola

(1) D. Mazzotto, N. Cimento, serie 4ª, vol. III, pag. 74 (1896).

scanalatura praticata lungo le facce laterali di esso. I due ponti rettilinei p_1 e p_2 mettevano in comunicazione i fili secondarî all' entrata ed all' uscita del blocco di legno.

Col mezzo della funicella continua *ff*, si facea scorrere il 3° ponte p_3 lungo il tratto di fili secondarî uscenti dal legno, e fra esso ed il ponte p_2 era collocato l' esploratore Q costituito da due corti fili metallici fissati sopra una tavoletta i quali, con una estremità, rivolta ad uncinetto, si aggrappano ai fili secondarî e ripiegandosi poi orizzontalmente ad angolo retto terminano in due punte distanti circa un centimetro l' una dall' altra. Se, nell' oscurità, si appressano a queste punte le estremità delle dita, si scorgono, se il sistema vibrante è prossimo alla risonanza, delle scintilline che presentano un massimo quando la risonanza è perfetta.

Questo esploratore è molto comodo per l' istantaneità delle sue indicazioni, ma sostituendo ad esso un apparato di misura (bolometro, elettrometro o forse meglio una pila termoelettrica) si potrebbe giudicare con maggior sicurezza l' intensità della risonanza.

3.° *Metodo di osservazione.* Una determinazione consisteva nel misurare la lunghezza, $\lambda/2$, della semionda nell' aria che corrisponde alla semionda $\lambda_1/2$ nel legno, limitata fra i ponti p_1 e p_2. Per far ciò, lasciati fissi i ponti $p_1\, p_2$, si modifica la lunghezza delle appendici FF_1, ed occorrendo la posizione del blocco di legno, coi relativi ponti, lungo i fili secondarî, finchè facendo scorrere il ponte p_3 compaiano delle scintille all' esploratore e si cerca la lunghezza da dare alle appendici perchè queste scintille raggiungano il massimo di intensità; si notano allora le posizioni dei tre ponti e si allontana ancora il ponte p_3 da p_2, finchè in una nuova posizione p_4 si ha di nuovo un massimo scintillamento all' esploratore. Si ha allora la risonanza fra le quattro semionde comprese fra A e p_1, p_1 e p_2, p_2 e p_3 e fra p_3 e p_4; dalle posizioni dei ponti, si determinano, fatte le debite correzioni, i valori $\lambda/2$ e $\lambda_1/2$ e da questi il valore dell' indice ri rifrazione $n = \lambda/\lambda_1$.

4.° *Correzioni.* Della lunghezza $\lambda/2$ della semionda nell' aria si hanno così due valori che servono a reciproco controllo e dei quali si fa poi la media; il primo che chiamerò *vero,* è dato, senza correzione, dalla lunghezza $p_3\, p_4$, l' altro, che chiamerò *corretto,* dalla lunghezza $p_2\, p_3$ alla quale si deve aggiungere una quantità costante δ che rappresenta l' accorciamento della semionda vera prodotto dalla presenza dei ponti e dell' esploratore. Nelle esperienze attuali δ era di 13 cm., il qual valore si ottenne come media di un gran numero di determinazioni, fatte in svariate circostanze, della differenza $p_4\, p_3 - p_3\, p_2$.

Il valore $\lambda_1/2$ della semionda nel legno si ha aggiungendo alla lunghezza $p_2\, p_1$ del blocco di legno una quantità costante δ_1 dovuta alla presenza dei ponti terminali.

Per determinare δ_1 presi un parallelepipedo di legno (Pitch-Pine), composto come quelli da usarsi nelle esperienze ma di lunghezza doppia dell'ordinario ($l_2 = 159{,}6$ cm.) perchè contenesse non una ma due semionde, e trovai, nel modo solito, che la semionda nell'aria corrispondente alle due contenute nel legno era di 145,2 cm. Segai poscia il blocco per mezzo, ed operando su di una della metà ($l_1 = 79{,}7$ cm.) riconobbi che la semionda nell'aria corrispondente all'unica semionda ora contenuta nel legno era di 150.3 cm. Fatta la proporzione si trova che se i due blocchi avessero avuto rispettivamente le lunghezze $l'_2 = 162{,}3$, ed $l'_1 = 78{,}3$, le semionde corrispondenti nell'aria avrebbero avuto il valore comune 147.7 cm., media delle due precedenti. Se non vi fosse correzione pei ponti, l'_2 dovrebbe riuscir doppio di l'_1, invece non lo è, e la differenza $l'_2 - 2\,l'_1 = 5.7$ dà la correzione cercata δ_1.

Questo metodo, all'infuori dei ripieghi resi necessarî dal trattarsi di un corpo solido in seno al quale non si può far scorrere il ponte, corrisponde perfettamente a quello sopra seguito per determinare la correzione δ per l'onda nell'aria. Infatti la lunghezza l'_2 può paragonarsi alla $p_2\ p_4$ nell'esperienza nell'aria, la l'_1 alla $p_2\ p_3$ e quindi δ_1 a

$$\delta = p_4\ p_3 - p_2\ p_3 = p_4\ p_2 - 2p_2\ p_3$$

5.° *Dettagli delle osservazioni.* Il seguente specchietto riporta, come esempio, i risultati di una determinazione completa col relativo calcolo. Nelle colonne sono registrate le posizioni dei ponti p_3 e p_4 per le quali le scintille all'esploratore erano massime, usando appendici delle lunghezze indicate a capo delle colonne stesse. I numeri fra parentesi indicano le intensità relative di queste scintille, espresse con valori che la pratica dell'apparecchio permette di apprezzare, ad occhio, con sufficiente sicurezza.

Rispetto al tempo, si eseguirono prima le osservazioni registrate nella prima riga orizzontale da sinistra a destra (cioè con appendici crescenti), poi quelle della riga successiva in senso inverso (cioè con appendici decrescenti), poi quelle della terza nello stesso senso di quelle della prima e così via.

Dallo specchietto si vede che, per ogni lunghezza delle appendici, la posizione di ciascun nodo veniva data dalla media di cinque osservazioni, e l'intensità della risonanza dalla media di dieci. Rappresentando poi graficamente la variazione delle intensità medie delle risonanze al variare della lunghezza delle appendici, era facile determinare, con una interpolazione grafica, la lunghezza delle appendici, anche intermedia a quelle usate, che avrebbe dato il massimo assoluto di intensità e quindi la risonanza perfetta. Nell'esempio citato questa corrispondeva ad appendici di 53 cm.

Con appendici più lunghe o più corte di quelle indicate nello specchietto le scintille erano impercettibili; ripetutamente mi assicurai che allungandole od accorciandole ulteriormente non si aveano altri massimi.

Olivo trasversale:

lunghezza del legno 79,7cm
correzione δ_1 . . . . 5,7cm
$\lambda'/2 = 85{,}4^{cm}$

Posizione dei ponti fissi p_1 a 60,0cm; p_2 a 139,7cm

OSSERVAZIONI						CALCOLO					
Appendici	45 cm	50 cm	55 cm	60 cm	65 cm	Appendici	45 cm	50 cm	55 cm	60 cm	65 cm
Posizioni del nodo p_3	282 (6)	294 (7)	297 (7)	305 (6)		Posizioni dei ponti p_1	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0
	286 (7)	290 (8)	299 (8)	308 (7)		p_2	139,7	139,7	139,7	139,7	139,7
	286 (6)	293 (7)	301 (8)	308 (6)		p_3	284,4	291,8	298,8	307,8	—
	285 (6)	290 (8)	299 (8)	309 (7)		p_4	441,8	457,4	470,4	488,2	509,4
	283 (6)	292 (7)	298 (8)	309 (6)		$p_3 - p_2$	144,7	152,1	159,1	168,1	
Medie	284,4	291,8	298,8	307,8		correzione δ . .	13,0	13,0	13,0	13,0	
Posizioni del nodo p_4	447 (6)	457 (7)	470 (8)	490 (6)	510 (5)	λ 2 corretto . . .	157,7	165,1	172,1	181,1	
	437 (6)	454 (8)	472 (8)	491 (7)	508 (5)	$\lambda/2$ vero $(p_4 - p_3)$	157,4	165,6	171,6	180,4	
	440 (6)	461 (7)	472 (7)	482 (6)	514 (4)	$\lambda/2$ medio. . . .	157,5	165,3	171,8	180,7	
	442 (6)	456 (7)	469 (7)	490 (6)	509 (4)						
	443 (6)	459 (7)	469 (7	488 (7)	506 (4)						
Medie	441,8	457,4	470,4	488,2	509,4						
Medie	(6,1)	(7,3)	(7,6)	(6,4)							

Risonanza:
Lungh.a delle appendici 53,0cm
$\lambda_1/2$ (legno) 85,4
$\lambda/2$ (aria) 169,2
$n = \lambda : \lambda_1 =$ **1,981**

Per meglio eliminare l' influenza degli errori di osservazione, le determinazioni di n si fecero in massima tre volte in condizioni differenti, cioè cambiando di volta in volta la posizione del blocco di legno lungo i fili secondari, così che fosse differente in ciascun caso la lunghezza delle appendici occorrenti per la risonanza.

6.° *Determinazioni preliminari.* Prima di applicare il metodo alle misure definitive, volli studiare esperimentalmente quale fosse l' estensione da darsi alla massa del legno attorno ai fili secondarî perchè i risultati fossero praticamente equivalenti a quelli che si avrebbero con una massa di legno estesa all' infinito.

Determinai perciò il valore di n usando lamine di abete di spessore (nel senso verticale) man mano crescente. La seguente tabella dà i risul-

PROPAGAZIONE PERPENDIC. ALLE FIBRE

Spessore del legno	Semionde corrette nel legno	Semionde corrette nell'aria	Indici di rifrazione	Posizione delle fibre
2 cm.	85,9	130,4	1,519	orizz.li
id.	86,4	125,6	1,454	verticali
4 cm.	86,1	146,0	1,700	orizz.
id.	86,6	143,9	1,660	verticali
6 cm.	86,5	158 5	1,832	orizz.
id	86,5	148,9	1,721	verticali
18 cm.	86,5	156,1	1,805	orizz.
27 cm.	86,5	151,0	1,741	verticali

tati ottenuti; da essa risulta che l'indice di rifrazione riesce più basso del vero usando lamine dello spessore di soli due centimetri, ma che già collo spessore di 4 cm. si ottengono valori poco differenti da quelli che si ottengono con lamine di 18 e 27 centimetri di spessore. Quindi lo spessore di circa 12 cm. da me usato ordinariamente può ritenersi sufficiente.

Ho constatato poi che l'avvolgere le lamine di legno con stagnola aumentava di un poco l'indice di rifrazione colle lamine più sottili, ma lasciava inalterato quello delle altre.

7.° *Risultati.* Nella Tabella A sono raccolti i risultati ottenuti nelle singole determinazioni di *n*. Le tre posizioni in cui erano disposte le fibre dei legni rispetto ai fili secondarî sono indicate così:

1.ª *Longitudinale:* quando le fibre erano parallele ai fili e quindi la propagazione seguiva parallelamente alle fibre e la vibrazione perpendicolarmente ad esse:

2.ª *Trasversale a fibre orizzontali:* quando le fibre erano perpendicolari ai fili ma parallele al loro piano, e quindi la propagazione perpendicolare alle fibre e la vibrazione parallela ad esse.

3.ª *Trasversale a fibre verticali:* quando le fibre erano perpendicolari al piano dei fili, e quindi tanto la propagazione che la vibrazione erano perpendicolari alle fibre.

I parallelepipedi di ciascuna qualità di legno erano tratti da uno stesso tavolone o travicello, ed erano di un sol pezzo quelli longitudinali e di più pezzi (da 3 a 5) insieme incollati, quelli trasversali.. In molti casi (Abete II, Pero, Pitch-Pine, Elce), i parallelepipedi erano stati composti colla stessa massa di legno, segata ed incollata in modi differenti in modo da dare alle fibre la direzione voluta, e ciò per togliere il dubbio che le differenze fossero dovute alle diversità che può offrire il legno in parti differenti di uno stesso ceppo.

Ma per togliere ancor meglio questo dubbio, eseguii anche delle determinazioni dei due indici principali usando, tanto fra i fili che lateralmente ad essi dei parallelepipedi di legno trasversale, uguali, a sezione quadrata (lato 6 cm.). Dopochè avea con questi fatta la determinazione colle fibre p. es. orizzontali, bastava girarli di 90° per avere il tutto disposto per la determinazione con fibre verticali. Nella tabella A queste determinazioni sono contraddistinte coll'indicazione (sezione quadrata).

TABELLA A

	PROPAGAZIONE LONGITUDINALE (parallela alle fibre)					PROPAGAZIONE TRASVERSALE (perpendicolare alle fibre)									
						FIBRE VERTICALI					FIBRE ORIZZONTALI				
	Posizione del I ponte p'	Lunghezza delle appendici per la risonanza	Lunghezza delle semionde corrette nel legno $\lambda_1/2$	Lunghezza delle semionde corrette nell'aria $\lambda/2$	Indice di rifrazione $n = \lambda/\lambda_1$	Posizione del I ponte p'	Lunghezza delle appendici per la risonanza	Lunghezza delle semionde corrette nel legno	Lunghezza delle semionde corrette nell'aria	Indice di rifrazione $n = \lambda/\lambda_1$	Posizione del I ponte p'	Lunghezza delle appendici per la risonanza	Lunghezza delle semionde corrette nel legno	Lunghezza delle semionde corrette nell'aria	Indice di rifrazione $n = \lambda/\lambda_1$
Abete I	40,0	40,5	89,5	138,0	1,542	40,1	43,0	86,8	143,7	1,656					
	49,7	35,0	id.	138,8	1,550	50,4	38,0	id.	142,5	1,641					
	59,7	28,5	id.	136,8	1,529	60,1	33,0	id.	142,6	1,642					
Abete II	40,0	39,5	85,9	136,7	1,592	40,0	45,0	87,1	146,8	1,685	40,0	48,5	87,1	151,9	1,744
	50,0	34,5	id.	138,8	1,616	50,0	40,0	id.	146,7	1,684	50,3	45,0	id.	151,6	1,740
	60,0	26,5	id.	135,6	1,580	60,0	35,0	id.	145,2	1,667	60,0	38,0	id.	148,7	1,707
Abete III (sezione quadrata)						50,0	36,0	85,7	137,4	1,604	50,0	38,0	85,7	142,0	1,657
Abete IV (sezione quadrata)						50,0	49,0	86,5	148,9	1,721	50,0	53,5	86,5	158,5	1,832
Pino (sezione quadrata)						50,0	33,0	85,7	136,1	1,590	50,0	38,0	85,7	140,1	1,635
Pioppo	39,0	44,5	89,5	142,3	1,591	39,6	47,0	90,1	148,0	1,642					
	48,6	39,0	id.	141,2	1,578	49,6	41,5	id.	144,7	1,606					
	59,0	34,0	id.	141,8	1,586	59,9	37,0	id.	146,5	1,625					
Pero	40,0	54,0	89,8	159,9	1.780	39,9	53,5	88,3	160,1	1,813	50,0	47,0	88,0	158,4	1,800
	50,0	50,5	id.	160,0	1,781	50,0	48,0	id.	156,8	1,776					
	60,0	46,0	id.	160,2	1,783	60,0	45,5	id.	158,2	1,792					
Pitch-Pine	40,0	48,0	85,4	150,0	1,756	50,0	50,5	87,4	162.1	1,855	50,0	52,5	87,6	163,7	1,869
	50,0	44,0	id.	150,4	1,761	59,6	46.5	id.	159,8	1,829					
	60,0	40,0	id.	150,4	1,761	70,0	41,5	id.	160,1	1,833					
Noce	40,0	59,0	89,7	167,7	1,870						40,0	62,5	90,3	175,3	1,941
	50,0	54,5	id.	166,6	1.857						50,0	58.5	id.	173,6	1,922
	60,0	53,0	id.	170,1	1,897						60,0	56,5	id.	176,1	1,950
Olivo	60,0	61,5	89,7	184,5	2,057	60,0	53,0	85,4	169,2	1,981					
	70,0	58,0	id.	182,6	2,036	70,0	50,5	id.	172,0	2,014					
	80,0	55,0	id.	185,4	2,068	80,0	45,5	id.	169,4	1,984					
Elce	60,0	69,5	88,7	198,1	2,235	60,0	64,0	83,7	188,1	2,249	80,0	60,0	83,8	187,4	2,236
	70,0	69,0	id.	199,9	2,255	70,0	61,5	id.	187,6	2,242					
	80,0	65,0	id.	198,8	2,242	80,0	59,5	id.	189,6	2,266					

Nella tabella B sono raccolte, caso per caso, le medie degli indici di rifrazione che si deducono dalla tabella A, insieme ai valori dei pesi specifici dei rispettivi legni, determinati facendo il rapporto fra il peso dei parallelepipedi di ciascun legno ed il loro volume, calcolato geometricamente.

Tabella B		Indici di rifrazione			Peso specifico
		Propagazione			
		longitudinale	trasversale		
			fibre		
			verticali	orizzontali	
Abete	I	1,540	1,646	—	0,458
	II	1,596	1,679	1,730	0,463
	III	—	1,604	1,657	0 442
	IV	—	1,721	1,832	0,471
Media		1,568	1,663	1,739	0,458
Pino		—	1,590	1,635	0,441
Pioppo		1,585	1,624	—	0,567
Pitch-Pine		1,759	1,839	1,869	0,636
Pero		1,781	1,794	1,800	0,659
Noce		1,875	—	1,938	0,725
Olivo		2,054 (*a*)	1,993 (*b*)	—	(*a*) 1,004 (*b*) 0,958
Elce		2,244	2,252	2,236	1,238

8.° *Osservazioni.* Discutendo la tabella A si può riconoscere il grado di esattezza da attribuirsi alle singole determinazioni; la discussione dei risultati si farà meglio sopra la tabella B.

Da questa intanto risulta, che l'indice di rifrazione varia considerevolmente da legno a legno, aumentando all'aumentare del rispettivo peso specifico.

Nello stesso legno poi l'indice di rifrazione aumenta gradatamente dal caso della I a quello della II ed a quello della III colonna.

Ora, se consideriamo la direzione delle linee di forza elettrica fra i fili dell'apparato di Lecher, riconosciamo che, nel caso della I colonna, esse sono in tutto il loro percorso perpendicolari alle fibre, e perciò i valori in essa registrati dànno l'indice di rifrazione n_1 (perpendicolarmente alle fibre); invece nel caso della colonna II, le linee di forza che si allontanano alquanto dal piano dei fili, hanno in una parte del loro percorso anche una componente parallela alle fibre e perciò i valori della I e II colonna non coincidono, e la loro differenza indica di quanto l'indice di rifrazione viene nel secondo caso aumentato in causa dell'imperfetto parallelismo delle linee di forza. Aggiungendo tale differenza ai valori della III colonna, si avranno i valori di n_2 (parallelamente alle fibre) corretti dell'errore prodotto dalla stessa causa, giacchè in tal caso l'effetto sarà sensibilmente uguale e di segno opposto.

Le mie esperienze non mi permettono di fare questa correzione che per alcuni dei legni da me studiati, e per questi risultano i seguenti valori di n_1 ed n_2:

	Abete	Pitch-Pine	Pero	Elce
n_1	1,568	1,759	1,781	2,244
n_2	1,834	1,949	1,813	2,244

Per gli altri legni valgono per n_1 i valori della I colonna della tabella B e per n_2 (approssimativamente) quelli della III.

La differenza $n_1 - n_2$ che pel legno d'abete risulta dalle esperienze è 0,266, valore che si approssima più al valore 0,19 che si deduce dalle esperienze del Righi, che al valore 0,40 trovato dal Mack (V. § 1°).

9.° *Conclusioni.* Dalle presenti esperienze si possono trarre le conclusioni seguenti:

1.ª L'indice di rifrazione elettrica varia notevolmente da una specie all'altra di legno e cresce colla densità entro i limiti 1,540 (abete: densità = 0,458) e 2,244 (elce: densità = 1,238).

2.ª Nello stesso legno la vibrazione elettrica perpendicolare alle fibre si propaga più velocemente della vibrazione parallela alle fibre, quindi nel primo caso l'indice di rifrazione è minore che nel secondo.

3ª. La differenza dei due indici è minore nei legni più densi e compatti che in quelli più leggeri.

Vedremo in una prossima Nota l'influenza che ha sui detti indici di rifrazione il grado di umidità del legno, e quanto i risultati stessi sieno in accordo colla relazione di Maxwell $n^2 = k$.

Fisiologia. — *Sulle leggi delle scosse muscolari. Precedenti storici* (1). Nota del dott. Uberto Dutto, presentata dal Socio Luciani.

Tra i fisici che contemporaneamente a Volta studiarono gli effetti fisiologici della corrente elettrica, Pfaff osservò che la direzione della corrente aveva un'influenza sulla scossa del muscolo, nel senso che non era indifferente per avere la scossa di chiusura o di apertura, se la corrente che percorre il nervo fosse ascendente o discendente, cioè se percorresse il nervo in senso centripeto o in senso centrifugo.

Non ricorderò i particolari di questa scoperta di Pfaff (che se ne serviva per conoscere la direzione della corrente nelle pile) sia perchè ciò non si

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Fisiologia della R. Università di Roma.

addice all'indole di questo lavoro, sia perchè la storia e la critica della medesima sono esposte nella classica opera di Du Bois Reymond (1).

Sul principio di questo secolo, Ritter formulando una legge delle scosse, tenne per il primo conto dell'influenza che i diversi gradi di eccitabilità del nervo esercitano sulle scosse del muscolo; ed a tale uopo ammetteva sei gradi di eccitabilità.

Nel 1829 Nobili (2) confermando nelle parti essenziali le leggi di Ritter, ammise come questi, che oltre la direzione della corrente anche le variazioni di eccitabilità alle quali va soggetto successivamente il nervo del preparato, rappresentassero una parte importante nella produzione dei fenomeni contrattili.

Il fisico italiano ammetteva quattro gradi di eccitabilità; e la divergenza fra la tavola di Ritter e quella di Nobili consiste in ciò che questi attribuiva al più alto grado di eccitabilità del nervo, quegli effetti che secondo Ritter erano dovuti ad un grado medio o terzo grado della sua tabella.

Era riserbato a due celebri fisiologi, Heidenhain e Pflüger, lo stabilire che la legge delle scosse non era soltanto una funzione della direzione della corrente e della eccitabilità del nervo, ma anche una funzione della intensità della corrente.

Heidenhain (3) nei suoi esperimenti adoperava delle correnti molto deboli, e distingueva quattro gradi di intensità di corrente, per ognuno dei quali, con diversa vicenda, a seconda della direzione della corrente, si aveva o non si aveva la contrazione del muscolo.

Pflüger (4) col sussidio di una tecnica irreprensibile, adoperando il reocordo per variare la corrente, gli elettrodi impolarizzabili, distinse tre gradi di corrente, corrente debole, media e forte. Per ognuna di queste correnti la direzione della medesima influisce, sulla scossa muscolare, nel modo come risulta da questa tabella:

Intensità della corrente	Corrente ascendente		Corrente discendente	
	Chiusura	Apertura	Chiusura	Apertura
Debole	Scossa	Riposo	Scossa	Riposo
Media	»	Scossa	»	Scossa
Forte	Riposo	»	»	Riposo

(1) Du Bois Reymond, *Untersuchungen über thierische Elektricität.* pag. 307 e seg.

(2) L. Nobili, *Analyse expérimentale et théorique des phénomènes physiologiques produits par l'électricité sur la grenouille; avec un appendice sur la nature du tetanos et de la paralysie, et sur les moyens de traiter ces deux maladies par l'électricité.* Annales de chimie et de physique, 1830, pag. 91.

(3) Heidenhain, *Archiv f. physiol. Heilkunde,* 1857, pag. 442.

(4) Pflüger, *Untersuchungen über die Physiologie des Electrotonus,* pag. 453.

Ma il merito principale di Pflüger, che con ragione si può ritenere come il creatore di questa parte della Elettrofisiologia, non sta tanto nell'avere gettato basi abbastanza solide alla sperimentazione, stabilendo tre gradi di intensità, ognuno dei quali ha però limiti assai variabili; ma piuttosto nell'avere saputo interpretare giustamente altri fenomeni di Elettrofisiologia già noti, e fondere questi con altri fenomeni da lui contemporaneamente scoperti, in un tutto dal quale la spiegazione delle leggi delle contrazioni risultò chiara e soddisfacente.

Tra questi fenomeni di Elettrofisiologia che hanno uno stretto nesso colle leggi delle scosse, devono ricordarsi le così dette « modificazioni » ed i fenomeni elettrotonici. Anche di questi due fenomeni accennerò brevissimamente e per sommi capi quel tanto che è necessario, per far vedere come Pflüger se ne sia valso per spiegare le leggi delle scosse.

Prima ancora che Du Bois Reymond introducesse nella scienza la parola Elettrotono, per indicare quel cambiamento di stato che si effettua nel nervo per il fatto che esso è percorso da una corrente continua, Ritter vide che la direzione della corrente influiva sull'eccitabilità del nervo.

Nobili [1] fu il primo ad osservare che quando un preparato di rana, specialmente di rana robusta e grossa, cadeva spontaneamente in tetano, per una causa a lui ignota, il tetano persisteva sotto l'azione di una certa corrente, e spariva sotto l'azione della corrente contraria.

Era dunque scoperta per opera di Nobili, un'azione che direi statica della corrente continua, in dipendenza dalla sua direzione, diversa da quelle già note a quei tempi, cioè quelle azioni che avvengono nell'atto della chiusura e della apertura; e diversa eziandio negli effetti poichè tranquillizzava un preparato che prima era in tetano.

Disgraziatamente questa scoperta rimase, per così dire, allo stato embrionale, e Nobili, non proseguendo nelle indagini, non seppe dedurne alcuna legge, ma fece soltanto rimarcare che l'azione continua delle correnti elettriche in un determinato senso poteva essere inibitrice del tetano.

Gradatamente questa scoperta, per opera di Matteucci, Valentin ed Eckhard fu suffragata di nuovi fatti, ed infine completata per opera di Pflüger.

Le classiche esperienze di Pflüger hanno portato a formulare la legge: L'eccitabilità del nervo è aumentata nel territorio del catode, cioè ad ambo i lati dell'elettrode negativo, e questo stato di aumentata eccitabilità si dice *catelettrotono;* l'eccitabilità del nervo è diminuita nel territorio dell'anode, cioè ad ambo i lati del polo positivo, e questo stato di diminuita eccitabilità si dice *anelettrotono.*

E se vuolsi applicare questa legge al caso speciale dei nervi motori, cioè ad un preparato di muscolo e di nervo, si ha, che uno stimolo qualunque

(1) L. Nobili, loc. cit.

portato nel tratto *miopolare* del nervo, darà l'effetto contrattile massimo se la corrente è discendente, l'effetto minimo se la corrente è ascendente. Restava così per opera di Pflüger conquistata definitivamente alla scienza e bene specificata l'azione statica della corrente continua già intravveduta da Nobili.

Ma la corrente polarizzante non determina solamente variazioni di eccitabilità durante il suo passaggio nel nervo, ma esercita ancora delle influenze successivamente al passaggio, cioè dopo l'apertura del circuito.

Era già noto ai primi Elettrofisiologi che la corrente elettrica lasciava consecutivamente al suo passaggio attraverso un nervo, delle alterazioni che spariscono gradatamente, distinte da essi con il nome di *modificazioni;* ed il tetano di Ritter e le alternative di Volta di cui è inutile qui l'intrattenerci, sono appunto esempi di queste azioni postume della corrente polarizzante.

Pflüger determinando lo stato di eccitabilità dei singoli punti del nervo dopo l'apertura del circuito, desunto da ciò che ne consegue agli stimoli, dettò le leggi di queste modificazioni.

Chiamando la modificazione positiva o negativa, a seconda che rimane, a circuito aperto, l'eccitabilità nervosa aumentata o diminuita, si ha che l'anelettrotono lascia dietro di sè una modificazione positiva che sparisce poco a poco; all'incontro il catelettrotono lascia una modificazione negativa, di breve durata, alla quale segue una modificazione positiva che dura un po' più.

Queste due serie di fenomeni, l'aumento e la diminuzione di eccitabilità, rispettivamente nei territorî del catode e dell'anode, a circuito chiuso, e le modificazioni, dopo aperto il circuito, servirono a Pflüger per spiegare la legge delle scosse nel modo seguente:

La corrente elettrica non genera un eccitamento uguale in tutto il tratto percorso, ma determina delle variazioni polari che si manifestano in parte come fenomeni eccitanti, in parte come fenomeni antagonistici inibitori.

Per quanto riguarda le variazioni polari capaci di generare eccitamento, questo si ha collo stabilirsi dello stato di aumentata eccitabilità; e siccome lo stabilirsi del catelettrotono genera questo stato di aumentata eccitabilità, e lo sparire dell'anelettrotono genera pure questo stato di aumentata eccitabilità (modificazione positiva), così si ha che la corrente eccita il nervo essenzialmente ad un elettrode, cioè colla chiusura al catode, coll'apertura all'anode.

Per quanto riguarda le variazioni polari capaci di produrre dei fenomeni antagonistici all'eccitamento, cioè inibitori, si ammette che ci sia una diminuzione di eccitabilità e del potere conduttore del nervo, colla chiusura all'anode, dopo l'apertura al catode. E siccome la produzione di queste azioni inibitrici non procede di pari passo col prodursi delle azioni eccitanti, perchè

per queste già deboli correnti sono sufficienti, mentre le prime si manifestano solo a partire da correnti di una certa intensità, così diremo, senz'altro, per queste ultime correnti, che, durante la chiusura l'anode non conduce, subito dopo l'apertura il catode non conduce.

Con queste premesse la spiegazione delle leggi di Pflüger diventa ovvia.

Le correnti medie danno sempre scosse perchè l'inibizione all'anode che avviene nella chiusura ascendente (C A) non è tale con queste correnti, da ostacolare il progredire dell'eccitamento, sino al muscolo, che proviene dal catode. E viceversa, l'inibizione al catode che avviene nella apertura discendente (A D) non è tale da ostacolare il progredire dell'eccitamento sino al muscolo, che in questo caso proviene dall'anode.

Le correnti forti non danno scossa alla C A ed alla A D per il predominio delle variazioni polari capaci di inibire l'eccitamento, più sopra ricordato.

Infine per le correnti deboli, per le quali non esiste l'azione inibitrice dell'anode alla chiusura, e del catode all'apertura, per ispiegare perchè non si abbia contrazione alla A D e alla apertura ascendente (A A), Pflüger ammette che l'eccitamento di chiusura sia più forte che quello di apertura, onde si hanno soltanto le scosse nei due momenti di chiusura, dell'ascendente e della discendente.

Molto spesso è accaduto ed accade tuttora di osservare delle deviazioni a queste leggi delle scosse, formulate da Pflüger, sia che si esperimenti nel preparato staccato di muscolo e di nervo della rana, sia che si esperimenti sui nervi non staccati dall'organismo intatto.

Queste eccezioni sono dovute a condizioni intrinseche del nervo, cioè a variazioni di eccitabilità di esso, quando si tratta del preparato staccato di muscolo e di nervo, ed a cause fisiche che discuterò in seguito, quando si tratta dei nervi integri, in situ.

L'eccitabilità dei nervi di fresco recisi non è uguale in tutti i punti del nervo stesso.

La superficie di sezione del nervo, di recente tagliato, esercita un'influenza nel senso che nelle sue vicinanze l'eccitabilità è aumentata. Onde si spiega se in certi casi, con corrente debole discendente, essendo sufficientemente lungo il tratto intrapolare, si ha oltre le contrazioni di C D e di CA, anche quella A D, perchè in questo caso l'anode è situato vicino alla sezione o estremità centrale del nervo.

In altri casi, quando è iniziata la morte del nervo, si osservano con correnti deboli gli effetti delle correnti forti sul nervo fresco, perchè se la metà superiore del tratto intrapolare è già diventato ineccitabile, giusta la legge di Ritter-Valli, allora la debole e la media ascendente non danno più scosse di chiusura perchè il catode giace in un punto ineccitabile.

Finalmente quando si vollero verificare queste leggi sugli organismi viventi, ed in special modo sull'uomo, la qual cosa poteva avere un interesse

pratico, gli Elettroterapisti osservarono dei fatti molto discordi tanto a proposito delle leggi delle scosse, quanto a proposito delle leggi di Pflüger sull' elettrotono; perchè mentre alcuni esperimentatori confermarono per queste ultime, i risultati di Pflüger, altri trovarono invece una diminuzione di eccitabilità al catode, ed un aumento di eccitabilità all' anode.

Siccome le leggi delle scosse sono fondate su quelle dell' elettrotono, così era necessario conoscere la causa delle contradizioni osservate a proposito di queste ultime, per ispiegare le deviazioni alle leggi delle scosse.

Fu Helmholtz (1) che per spiegare perchè Erb (2) avesse trovato nel nervo del braccio l' eccitabilità aumentata nell' anelettrotono e diminuita nel catelettrotono suppose, basandosi sulle leggi della diffusione elettrica e sulla conducibilità relativa dei tessuti, che il nervo dovesse essere sottomesso, non lungi dall' elettrode, all' azione di un polo di segno opposto, cioè che vicino al catode reale si trovasse sul nervo un anode virtuale, e vicino all' anode reale un catode virtuale.

Infatti Erb facendo tesoro delle parole di Helmholtz, esplorò l' eccitabilità del nervo non nella zona peripolare, ma sotto l' elettrode stesso, e trovò in questo l' elettrotono dello stesso segno; e De Watteville (3), con un altro metodo, cioè applicando un solo elettrode sul nervo e l' altro in un punto lontano del corpo, e mandando per il primo elettrode le 2 correnti, la polarizzatrice e la eccitatrice, confermò anche le leggi elettrotoniche nell' uomo vivente.

CORRISPONDENZA

Ringraziarono per le pubblicazioni ricevute:

La Società Reale di Londra; la Società di fisica e di Storia naturale Ginevra; la Società di scienze naturali di Emden; il Museo di zoologia comparata di Cambridge Mass.; l' Osservatorio di Praga.

OPERE PERVENUTE IN DONO ALL'ACCADEMIA

dal 5 luglio al 1° agosto 1897.

Annotationes zoologicae japonenses. Vol. I, 1-2, Tokyo, 1897. 8°.
Arçtowski H. — La généalogie des sciences. Bruxelles, 1897. 8°.
Id. — Materialy do Bibliografii prac naukowych Polskich. Bruxella, 1897. 4°.

(1) Helmholtz, *Mündliche Mittheilung, Naturh. Medic. Verein.* Heidelberg, 1867.
(2) Erb, *Deutsch. Arch. f. klin. Med.* III, pag. 238.
(3) A. De Vatteville. *Introduction à l'étude de l'electrotonus des nerfs moteurs et sensitifs chez l' homme.* Londres, 1883.

Bech M. — Étude expérimentale sur l'électro-magnétisme. Paris, 1897. 8°.

Berthold G. — Ueber den angeblichen Ausspruch Galilei's « Eppur si muove ». S. l. e a. 8°.

Boccardo E. C. e *Baggi V.* — Trattato elementare completo di Geometria pratica. Disp. 50. Torino, 1897. 8°.

Bredichine Th. — Sur les valeurs de la répulsion solaire subie par la substance cométaire. S. Pétersbourg, 1897. 8°.

Carazzi D. — L'Ostricoltura in Italia. Roma, 1897. 8°.

Casali A. — I metalli spettrali nelle acque artesiane di Castelfranco (Emilia) ed il Cesio delle ceneri nelle piante coltivate. Modena, 1897. 8°.

D'Achiardi G. — Di alcune forme cristalline della Calcite di Montecatini in Val di Cecina. Pisa, 1897. 8°.

Id. — Osservazioni sulle Tormaline dell'Isola del Giglio. Pisa, 1897. 4°.

Facciolà L. — Sui micrococchi della malaria. Pisa, s. a. 8°.

Fréderiq L. — Travaux du Laboratoire de l'Université de Liège. Liège, 1896. 8°.

Index-Catologue of the Library of the Surgeon-general's Office U. S. Army. 2^{d} series, vol. I. Washington, 1896, 4°.

Issel A. — Salvatore Trinchese. Genova, 1897. 8°.

Mcadie A. — Equipment and work of an Aero-physical Observatory. Washington, 1897. 8°.

Nardini Despotti Mospignotti A. — L'Architettura jonica in relazione a quelle dei popoli Ariani dell'Asia Anteriore. Roma, 1897. 4°.

Norske (Den) Nordhavs-Expedition, 1876-1878, XXIV. Botanik, Protophyta. Christiania, 1897. 4°.

Pagliani S. — Commemorazione di Galileo Ferraris. Palermo, 1897. 8°.

Rosenthal J. — Emil du Bois-Reymond. Berlin, 1897. 8°.

Sars G. O. — An account of the Crustacea of Norvay, vol. II, Isopoda, p. V-VI. Bergen, 1897. 8°.

Tchebichef P. L. — Teoria delle Congruenze Traduzione di I. Massarani. Roma, 1895. 8°.

Taramelli E. — Sul recente rinvenimento di abbondanti fonti petrolifere a Salsomaggiore. Milano, 1897, 8°.

Weinek L. — Ueber das feinere Selenographische Detail der Focalen Mond-Photographien der M.^{t} Hamiltoner und Pariser Sternwarte. Prag, 1897. 8°.

Wolfer A. Astronomische Mittheilungen. N. LXXXVIII. Zürich, 1897. 8°.

P. B.

7.

et

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI.

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

pervenute all'Accademia prima del 15 agosto 1897.

Fisica. — *Sul coefficiente di temperatura delle soluzioni di sali in mescolanze di alcool ed etere* (1). Nota del dott. prof. CARLO CATTANEO, presentata dal Socio BLASERNA.

Lungo il corso delle mie prime ricerche sulla conducibilità elettrica dei sali in varî solventi (2) mi venne dato di segnalare un fatto interessante e nuovo per le soluzioni saline, il quale a quell'epoca era stato verificato soltanto dal Bartoli (3) nella *dietilammina* e nelle soluzioni degli alcoli $C_nH_{2n+2}O$ nei liquidi poco conduttori od isolanti, dal Pfeiffer (4) nell'alcool e nell'etere purchè *purissimi* e dal Magnanini (5) in certe soluzioni di acido borico e mannite; il fatto allora da me segnalato si riassume in ciò che *la conducibilità elettrica delle soluzioni saline eteree diminuisce col crescere della temperatura,* ossia presenta i caratteri della conducibilità metallica contrariamente alla legge generale. In questi ultimi tempi, avendo avuto occasione per altri studî sperimentali di rifare alcune determinazioni di quelle conducibilità, pensai se non fosse possibile di preparare delle soluzioni di sali in mescolanze di alcool ed etere tali che la loro conducibilità fosse affatto indipendente dalla temperatura, almeno entro i limiti ordinarî di temperatura

(1) Lavoro eseguito nel Gabinetto di Fisica del R. Istituto tecnico di Torino.
(2) Atti R. Acc. Scienze Torino, aprile, 1893.
(3) Nuovo Cimento, Pisa, 1° e 2° sem., 1886.
(4) Wiedemann, Annalen, XXVI, 1885.
(5) Gazz. Chim. Ital., 1891, fasc. 8°.

da 0° a 25° entro cui si sogliono eseguire misure di resistenza. Un reostato costituito da una soluzione soddisfacente a questa condizione, o di piccolissimo coefficiente di temperatura, parmi che possa presentare qualche utilità in parecchie ricerche in cui si fa uso di correnti alternative ed in cui si ha bisogno di campioni *di grandissima resistenza*. Mi accinsi perciò in questi ultimi tre mesi alla ricerca, ed ora, come appendice al mio primo lavoro sopra citato, presento brevemente i risultati a cui sono giunto.

Le misure sono state eseguite, al solito, col metodo di Kohlrausch mediante l'uso del ponte di Wheatstone con correnti alternate e telefono.

Le resistenze campioni erano di filo di argentana avvolto bifilarmente a spire ben isolate su tubi di vetro paraffinato; detti tubi erano aperti alle due estremità e quindi nel loro cavo potevasi introdurre un termometro; il tubo di resistenza entro cui si studiavano le soluzioni era espressamente preparato; consisteva in una provetta cilindrica a piede ed in esso introducevo il sistema di due lamine parallele di platino platinato a ciascuna delle quali era superiormente ribadito un grosso filo di platino; le lamine rimanevano costantemente ad una distanza fissa, ed il sistema era rigido essendo i due grossi fili di platino fissati saldamente attraverso il tappo di ebanite che chiudeva a tenuta il tubo di resistenza; la capacità di resistenza del tubo fu ripetutamente determinata con una soluzione titolata di cloruro sodico di nota resistenza specifica e fu trovata in media di 0,00000605. Il sale adoperato nella ricerca fu il cloruro ferrico, molto solubile nell'etere e nell'alcool; tutte le sostanze adoperate erano state espressamente preparate chimicamente pure ed anidre dalla ditta Merke. Le conducibilità elettriche c furono calcolate colla nota formula

$$C = \frac{C}{R}$$

ed i coefficienti a di temperatura coll'altra

$$a = \frac{C_{t'} - C_t}{C_t(t' - t)}$$

ove C rappresenta la capacità di resistenza del tubo, R la resistenza in Ohm della soluzione a $t°$ oppure a $t'°$.

Cominciai innanzi tutto dall'eseguire parecchie serie di esperienze nel modo seguente: preparavo espressamente una soluzione eterea con un determinato peso di cloruro ferrico e ne studiavo il coefficiente di temperatura, poi aggiungevo successivamente alcool in quantità conosciuta, cercando però di eseguire travasi e pesate in condizioni tali che fosse minima la quantità di solvente evaporata, quindi ad ogni volta ripeteva le misure di resistenza per determinare il valore di a. Tolgo dal giornale delle esperienze alcuni esempi di queste serie di determinazioni; qui sotto, la lettera A vuol signi-

ficare il peso di alcool su 100 di etere, S il peso di sale su 100 di solvente (mescolanza di alcool ed etere), α il coefficiente di temperatura.

Serie	A	S	α
1.ª $10^{g}.C_0 = 0{,}238$	0	0,180	— 0,0231
	11.3	0,164	— 0,0182
	22.0	0,150	— 0,0133
	31.9	0,136	— 0,0096
	40.1	0,131	— 0,0060
	46.8	0,125	— 0,0042
	60.0	0.115	— 0,0011
$10^{g}.C_0 = 6{,}290$	73.6	0,106	0.
2.ª	0	0,180	— 0,0180
	13.2	0,159	— 0,0151
	27.7	0,141	— 0,0098
	36.0	0,132	— 0,0072
	44.4	0,123	— 0,0044
	55.0	0,116	— 0,0023
	61.5	0,109	— 0,0018
	74.2	0,101	+ 0,0009
3.ª	0	0,183	— 0,0211
	12.4	0,162	— 0,0164
	33.6	0,135	— 0,0096
	45.6	0,123	— 0,0061
	55.6	0,115	— 0,0031
	64.7	0,108	— 0,0028
	76.2	0,101	+ 0,0002
4.ª $10^{g}.C_0 = 1{,}050$	0	1,599	— 0,0250
	5	1,523	— 0,0221
	12.9	1,415	— 0,0200
	24.8	1,281	— 0,0130
	32.0	1,212	— 0,0098
	48.5	1,091	— 0,0021
	80.0	0,888	+ 0,0040
$10^{g}.C_0 = 35{,}4$	98.9	0,826	+ 0,0046

Serie	A	S	α
5.ª	0	1,696	— 0,0210
	9	1,558	— 0,0192
	11	1,533	— 0,0160
	22.3	1,392	— 0,0131
	32.0	1,289	— 0,0090
	41,5	1,203	— 0,0045
	55,3	1,094	— 0,0015
	70,9	0,995	+ 0,0013
	83,8	0,925	+ 0,0038
	97,7	0,860	+ 0,0043

Tracciate le curve in base a questi dati numerici (l'ascisse rappresentano il peso dell'alcool su 100 di etere, le ordinate il coefficiente di temperatura) si riscontra che per quantità di alcool non troppo rilevanti aggiunte all'etere, la linea ha quasi un andamento rettilineo e scende abbastanza rapidamente verso l'asse delle ascisse, ma poi la discesa si fa molto lenta, come se la curva tendesse alla fine a diventar parallela alle ascisse; per le prime tre

serie di esperienze in cui il per cento di cloruro ferrico è piccolo si ricava approssimatamente che la quantità di alcool la quale aggiunta a 100 di etere dà per la soluzione una conducibilità elettrica quasi indipendente dalla temperatura è compresa fra *71* e *72*; per le altre due serie in cui il per cento di cloruro ferrico è più forte la detta quantità, si trova all' incirca compresa fra *59* e *63*. Dunque intanto si ricava che è possibile avere una soluzione di coefficiente zero e che il punto a cui ciò si verifica non dipende soltanto dalle proporzioni relative dell' alcool e dell' etere, ma bensì anche dalla concentrazione per quanto riguarda il sale disciolto. Le differenze che si riscontrano nei risultati finali fra la prima, seconda e terza serie, e così pure quelle che si riscontrano fra la quarta e la quinta, non dipendono da errori di osservazione, perchè il metodo adottato è assai sensibile ed esatto; non possono dipendere che dal trovarsi, da una serie all' altra, il solvente in diverse condizioni per quanto riguarda le traccie di vapor acqueo assorbito durante i travasi e le necessarie operazioni per le pesate; e per quanto specialmente riguarda l' evaporazione del solvente che in quelle operazioni si può con certe cure attenuare di molto ma non di certo impedire. Ho fatto parecchie prove in proposito ed ho riscontrato che queste cause a cui ora ho accennato hanno una influenza notevole sui risultati; cosicchè i valori segnati nella tabella precedente debbono ritenersi soltanto come valori relativi, i quali se non altro danno una idea dell' andamento del fenomeno.

Esempi che attestino la influenza perturbatrice dell' evaporazione del solvente, si hanno rifacendo delle serie di determinazioni nelle quali si incominci con un per cento di alcool già elevato ed in cui il numero delle determinazioni in ogni serie sia piccolo e quindi piccolo il numero dei travasi e delle pesate.

A	S	α	A	S	α
71.0	0,172	— 0,0022	67.7	0,293	— 0,0015
74.8	0,168	— 0,0013	74.8	0,284	0,0
77.3	0,164	+ 0,0006			
			54.8	1,032	— 0,0037
71.5	0,097	— 0,0021	58.7	1,004	— 0,0023
90.8	0,089	+ 0,0007	66.4	0,953	— 0,0002
			78.5	0,889	+ 0,0013
55.3	0,086	— 0,0032			
72.1	0,077	— 0,0009	55.6	2,239	— 0,0015
96.5	0,067	+ 0,0022	75.5	1,700	+ 0,0015

Se si confrontano questi risultati con quelli registrati nella prima tabella, emerge che il punto di coefficiente quasi nullo di temperatura invece di cor-

rispondere, per piccole concentrazioni di cloruro ferrico, a 71-72 d'alcool su 100 di etere corrisponde invece all'incirca ad 80, e per maggiori concentrazioni all'incirca a 67 invece che a 59-63. Questo risultato, apparentemente in contraddizione coi primi, trova facilmente la sua naturale spiegazione quando si pensi che in una lunga serie di determinazioni le ultime soluzioni che si studiano sono, per effetto della inevitabile e prevalente evaporazione dell'etere, più ricche di alcool di quello che realmente sia segnato nella colonna A, e quindi tendono a dare apparentemente più presto il punto (che potrebbesi chiamare *punto neutro*) in cui avviene l'inversione del segno del coefficente di temperatura.

La perturbazione poi provocata dall'assorbimento del vapor acqueo è provata anche dal fatto che basta cambiare i campioni di alcool ed etere per trovare profondamente alterati tutti i risultati; le serie sopracitate sono state eseguite sempre cogli stessi campioni ridistillati ed anidri, ma provai a prenderne altri chimicamente puri i quali però presentavano un leggero aumento nella densità in confronto dei primi, ed ecco alcuni esempî dei risultati ottenuti dai quali si vede che, quanto meno sono anidri i campioni adoperati come solventi, tanto meno di alcool su cento di etere necessita per arrivare al punto neutro.

Campioni anidri			Altri campioni		
A	S	α	A	S	α
61.5	0,109	— 0,0018	64.1	0,162	+ 0,0113
64.7	0,108	— 0,0028	64.6	0,194	+ 0,0023
73.6	0,106	0.	68.9	0,240	+ 0,0103
76.2	0,101	+ 0,0002	78.8	0,183	+ 0,0109

Dissi più sopra che il punto neutro, oltre che dipendere dalle proporzioni relative dell'alcool e dell'etere, dipende anche dalla concentrazione per quanto riguarda il sale disciolto. Di ciò oltre che dalla tabella prima si ha una prova da altri risultati che qui sotto riporto; costituita una determinata soluzione di piccola concentrazione, dopo di averne determinato il coefficiente di temperatura, aumentavo la concentrazione stessa aggiungendo un peso conosciuto di sale e lasciando tutto il resto inalterato; questa nuova soluzione dava tosto un coefficiente di temperatura ben diverso dal primo e la variazione era sempre nel senso più sopra indicato, come vedesi dagli esempî seguenti:

A	S	α	A	S	α
66.5	0,968	+ 0,0005	66.5	1,019	0. 0
66.5	2,727	+ 0,0031	66.5	4,500	+ 0,0019
77.3	0,164	+ 0,0006	74.8	0,284	— 0,0007
77.3	2,460	+ 0,0043	74.8	4,500	+ 0,0042
76.2	0,101	+ 0,0002	69.5	0,240	— 0,0023
76.2	2,500	+ 0,0035	69.5	2,300	+ 0,0009

In base a tutto quanto ho testè esposto io stimo che se uno sperimentatore in una data ricerca avesse bisogno di ricorrere a campioni di grandissima resistenza e di coefficiente di temperatura pressochè nullo, potrebbe ben riuscire nell' intento e con piccola perdita di tempo nel modo seguente: « preparerà una mescolanza di alcool ed etere più che sia possibile anidri con circa il 75 di alcool su 100 di etere, aggiungerà piccole tracce di cloruro ferrico (le soluzioni poco concentrate si conservano di resistenza invariabile molto più a lungo) ed a seconda del risultato ottenuto pel coefficiente di temperatura in una determinazione preliminare, potrà per tentativi ed in breve regolarsi coll' aggiunta di goccie di alcool o di etere, sino ad ottenere il punto neutro; il numero delle goccie maggiore o minore dipenderà specialmente dalla qualità dell' alcool e dell' etere che lo sperimentatore avrà a disposizione; detta soluzione chiusa a buona tenuta nel tubo di resistenza, si manterrà invariata per parecchio tempo ».

Io ho esperimentato, nel corso delle mie esperienze, parecchie di queste soluzioni così preparate, e verificai delle differenze insensibili (quando la concentrazione era piccola) nel periodo di quindici giorni.

Oltre che al cloruro ferrico, si potrebbe ricorrere al cloruro di oro, al cloruro di platino, al cloruro di mercurio; è presumibile però che il punto neutro debba variare anche al variare del sale, e specialmente al variare del suo stato per quanto riguarda la maggiore o minor secchezza del sale stesso. Da qualche esperienza eseguita con cloruro aurico emergerebbe, ad esempio, che con questo cloruro si raggiunge il punto neutro con minore quantità di alcool che adoperando il cloruro ferrico.

Fisica. — *La relazione di Maxwell fra le costanti elettriche del legno d'abete.* Nota del prof. DOMENICO MAZZOTTO [1], presentata dal Corrispondente NACCARI.

1°. In una recente Nota [2] mi occupai della determinazione dell'indice di rifrazione elettrico di varî legni, con metodo basato sulla misura diretta delle lunghezze d'onda trasmesse lungo fili paralleli, dalla quale risultò, conformemente a quanto avevano trovato altri autori con onde trasmesse nell'aria, che esso è maggiore per vibrazioni parallele alle fibre che per vibrazioni ad esse perpendicolari.

La nota relazione di Maxwell, $n = \sqrt{K}$, che stabilisce l'eguaglianza fra l'indice di rifrazione di una sostanza e la radice quadrata della sua costante dielettrica, fa prevedere che nel legno, in correlazione cogli indici di rifrazione principali, si abbiano anche due differenti costanti dielettriche; mi proposi perciò di verificare detta previsione determinando le due costanti dielettriche principali nel legno d'abete, come quello che mi aveva dato una maggiore differenza negli indici di rifrazione.

2°. Per determinare le costanti dielettriche colle oscillazioni rapide, impiegai lo stesso apparato di Lecher che mi avea servito alla determinazione degli indici di rifrazione. Nella figura corrispondente (vedi Nota 1ª) non si ha che da togliere il blocco di legno GM e le appendici EF, $E_1 F_1$ ed applicare alle estremità libere dei fili secondarî (lunghi 6 metri) le armature di un condensatore circolare, le quali nel caso attuale aveano un diametro di 8 cm. e poteano spostarsi parallelamente a sè stesse in grazia di un movimento micrometrico agente sulle colonnette di vetro che le sostenevano.

I legni erano tagliati in lamine quadrate di 25 cm. di lato e di tre differenti grossezze (0,955; 1,85 e 2,60 cm.), per ciascuna delle quali si aveano due lastre: l'una, di un sol pezzo, colle fibre perpendicolari alla grossezza della lamina; l'altra di quattro pezzi incollati assieme, colle fibre parallele a detta grossezza.

Le lamine di legno venivano collocate ad una ad una fra le armature del condensatore in modo che queste cadessero sulla loro parte centrale; le armature non erano rigidamente collegate colle rispettive colonne di sostegno, ma, lasciando qualche passo libero alle vite di congiunzione, si dava ai piatti una certa mobilità per cui potessero meglio adattarsi sulla superficie

(1) Lavoro eseguito nel Gabinetto di Fisica della R. Università di Sassari.

(2) D. Mazzotto, Rend. R. Accad. Lincei, serie 5ª, vol. VI, pag. 73. Questa Nota si indicherà in seguito con Nota 1ª.

delle lamine interposte quando venivano serrate contro di esse dall'avvicinamento delle colonne di sostegno.

La distanza delle armature era data dalla grossezza delle lamine interposte, accuratamente misurata in precedenza.

Nelle prime esperienze collocai l'esploratore della risonanza, che era lo stesso descritto nella Nota 1ª, § 2°, a piccola distanza dal condensatore terminale, e, facendo scorrere il ponte mobile lungo i fili secondarî, determinai le posizioni dei punti nodali delle vibrazioni per le quali avea luogo la risonanza di tutto il sistema.

Fui stupito al riconoscere che quei nodi conservavano le stesse posizioni, sia che fra le armature del condensatore si trovasse la lamina a fibre perpendicolari o quella a fibre parallele alle armature, e più ancora quando vidi persistere quella immobilità anche dopo aver sostituito quelle lamine con altre di differente grossezza; non tardai allora a riconoscere che i nodi osservati erano sensibilmente gli stessi che si aveano mettendo a diretto contatto le armature stesse.

Era a temere che, dopo questo risultato, il quale potea far credere che le lamine di legno mettessero in corto circuito le armature del condensatore, fosse impossibile determinare con questo metodo la costante dielettrica del legno; al contrario, avendo applicato l'esploratore direttamente sulle armature del condensatore, vidi comparire dei sistemi nodali, che mutavano di posto colla sostituzione di un legno all'altro, indicanti che fra le lamine del condensatore si trovava una sostanza isolante di costante dielettrica relativamente bassa. Le scintille all'esploratore erano in questo caso più deboli di quanto lo fossero quando fra le armature si trovava una lastra di vetro, e più deboli si avevano quando le fibre del legno erano perpendicolari al piano delle armature e ciò in causa della maggior quantità di energia trasmessa in questo caso per conduttività; ad ogni modo esse erano sufficienti all'esecuzione delle misure.

Nelle esperienze definitive l'esploratore si applicava quindi direttamente alle armature del condensatore.

Ho ricordato questi fatti perchè mi sembrano un bell'esempio della coesistenza delle correnti di conduzione e di polarizzazione.

3°. Le esperienze si eseguivano facendo scorrere il ponte mobile, lungo i fili paralleli a partire dal condensatore terminale, e determinando la posizione di esso quando l'esploratore dava scintille di massima intensità, cioè, quando si trovava nei nodi dei sistemi in risonanza. Per determinare quali di questi nodi fossero fra loro *corrispondenti*, cioè appartenenti ad uno stesso sistema nodale, si collocava un ponte fisso su uno dei nodi già determinati, ed i massimi di intensità all'esploratore si aveano in tal caso solo quando il ponte mobile passava sopra i nodi corrispondenti a quello munito del ponte fisso.

Nel caso delle mie esperienze potea distinguere in generale tre sistemi nodali; l'uno avea lungo i fili secondarî un unico nodo, la cui distanza dal

condensatore indicherò con δ_1; un secondo avea due nodi, l'uno ad una distanza $\delta_2 < \delta_1$ del condensatore terminale e l'altro a piccola distanza dallo zero della scala; il terzo che avea tre nodi, l'uno ad una distanza $\delta_3 < \delta_2$ dal detto condensatore, l'altro assai prossimo alle lamine secondarie, ed il terzo, naturalmente, alla metà di distanza fra gli altri due. Ai valori di δ_1 corrispondevano lunghezze d'onda da 2200 a 2800 cm., a quelli di δ_2 lunghezze d'onda da 900 a 1100 cm. ed a quelli di δ_3 da 530 a 570 cm.

L'importante era di determinare esattamente le distanze $\delta_1 \delta_2 \delta_3$; perciò si ripeteva parecchie volte la determinazione di ciascuna di esse prendendone le medie.

Per determinare la capacità del condensatore terminale che corrispondeva alle distanze così trovate, eseguii, delle esperienze preliminari con un condensatore ad aria, le cui armature, parallele, poteano spostarsi micrometricamente, e determinai i valori che assumevano $\delta_1 \delta_2 \delta_3$ per varie distanze delle armature. Calcolate, col mezzo delle formule Kirchhoff, le capacità corrispondenti a queste distanze, costruii tre curve che rappresentavano, per ciascuno dei tre sistemi nodali, il valore della capacità finale in funzione delle distanze δ_1 δ_2 δ_3, e da queste deduceva i valori delle capacità corrispondenti alle distanze nodali $\delta_1 \delta_2 \delta_3$ ottenute nelle singole determinazioni coi condensatori aventi il legno per dielettrico, essendo noto che ad eguali capacità finali corrispondono uguali posizioni dei nodi.

La costante dielettrica si ha dividendo ciascuna capacità così trovata per quella del condensatore stesso in cui al legno fosse sostituita l'aria, e questa si potea calcolare colla stessa formola Kirchhoff prendendo per distanza delle armature lo spessore della lastra di legno. All'atto pratico riuscì più comodo calcolare con detta formola una curva rappresentante detta capacità in funzione della distanza delle armature e da essa trarne i valori corrispondenti ai singoli casi.

4°. Le esperienze furono eseguite tanto con lamine al grado di umidità naturale (quelle cioè che mantengono i legni lungamente esposti all'aria negli ambienti ordinarî) quanto con lamine essiccate nella stufa ad aria calda a circa 100°. I legni d'abete da me usati perdevano con tale essiccazione, sufficientemente protratta, il 13 % del loro peso iniziale.

5°. Nella seguente tabella sono esposti i risultati delle esperienze definitive. In ciascuna riga orizzontale sono contrapposti i risultati relativi a due lamine di spessore all'incirca uguale, l'una delle quali avente le fibre parallele alle armature del condensatore e quindi perpendicolari alla forza elettrica, e l'altra con le fibre perpendicolari alle armature e quindi parallele alla forza elettrica.

Nella prima parte della tabella sono registrati i valori delle distanze $\delta_1 \delta_2 \delta_3$ del condensatore dall'ultimo nodo dei tre sistemi nodali considerati. Da questa si rileva che nel caso in cui le fibre sono perpendicolari alla forza

elettrica, i valori δ_1 δ_2 e δ_3 sono sempre notevolmente superiori ai corrispondenti ottenuti coll'altra lamina di ugual spessore ma a fibre parallele alla forza elettrica, il che indica senz'altro che nel primo caso la costante dielettrica è più bassa.

Legno usato	Stato di umidità	Esperienze con forza elettrica: perpendicolare alle fibre — Sistema nodale I	II	III		parallela alle fibre — Sistema nodale I	II	III	
		Distanze dell'ultimo nodo dal condensatore							
		δ_1	δ_2	δ_3	Spessore delle lamine	δ_1	δ_2	δ_3	Spessore delle lamine
		cm.	cm.	cm.	cm.	cm.	cm.	cm.	cm.
Abete III	Naturale	377,2	79,2	30,4	0,955	333,3	61,0	—	0,964
id.	id.	406,0	102,6	45,2	1,819	386,5	87,6	34,6	1,816
Abete IV	id.	425,0	115,8	46,7	2,57	414,0	98,3	39,0	2,61
Abete III	Essiccato	417,4	105,2	43,2	0,925	398,2	93,0	36,6	0,964
id.	id.	441,4	134,8	58,6	1,762	435,2	126,6	55,2	1,81
Abete IV	id.	447,5	142,5	62,8	2,48	437,7	126,9	57,0	2,60
		Capacità corrispondenti dei condensatori							
		a legno			ad aria	a legno			ad aria
Abete III	Naturale	15,77	15,50	14,10	5,90	24,3	22,90	—	5,85
id.	id.	10,70	9,80	8,20	3,52	14,15	13,20	12,10	3,55
Abete IV	id.	7,42	7,62	7,80	2,71	9,30	10,65	10,20	2,70
Abete III	Essiccato	8,70	9,30	8,80	6,05	11,95	10,18	11,15	5,85
id.	id.	4,80	5,07	5,15	3,60	5,80	6,10	5,80	3,56
Abete IV	id.	3,82	4,15	4,40	2,80	5,35	6,10	5,45	2,70
		Costanti dielettriche (K)							
Abete III	Naturale	2,67	2,63	2,39	Medie	4,15	3,91	—	Medie
id.	id.	3,04	2,79	2,33	2,70	3,99	3,72	3,41	3,79
Abete IV	id.	2,74	2,81	2,88		3,44	3,94	3,77	
Abete III	Essiccato	1,44	1,54	1,46		2,04	1,74	1,91	
id.	id.	1,33	1,41	1,43	1,45	1,63	1,72	1,63	1,88
Abete IV	id.	1,36	1,48	1,57		1,98	2,25	2,02	

Nella seconda parte della tabella, sono indicate le capacità, dedotte dalle rispettive curve, dei condensatori con legno e con aria; le prime corrispondono ai soprastanti valori di δ_1 δ_2 δ_3, le seconde al condensatore ad aria avente

le armature a distanza uguale allo spessore delle lamine; dai rapporti di dette capacità si dedussero le costanti dielettriche che figurano nella terza parte della tabella stessa.

Quest'ultima parte della tabella, mentre dimostra che nei legni, sieno o no essiccati, la costante dielettrica è maggiore nel senso delle fibre che perpendicolarmente ad esse, rende manifesta la forte diminuzione che essa subisce nell'uno e nell'altro senso per effetto dell'essiccazione.

In seguito a questo risultato mi è parso interessante il determinare, col metodo seguito nella Nota 1ª, l'indice di rifrazione anche per l'abete parzialmente o completamente essiccato, e così verificare se, in armonia colla regola di Maxwell, alla diminuzione della costante dielettrica per effetto della essiccazione ne corrispondesse un'altra analoga nel valore dell'indice di rifrazione. Riconobbi infatti che è così, e nella tabella seguente sono raccolti questi nuovi valori di n insieme a quelli trovati per lo stesso legno nella Nota 1ª. Nella stessa tabella ho anche compreso i valori che risultano dalle esperienze del Righi e del Mack (vedi Nota 1ª, § 1°) insieme ai valori di $\sqrt{K}$ calcolati dalle medie della tabella precedente.

		Valori di n e $\sqrt{K}$ per forza elettrica		differenze	Autore
		perpendicolare alle fibre	parallela alle fibre		
ABETE: non essiccato	n	—	—	0,19	Righi
	n	1,75	2,15	0,40	Mack
artificialmente	n	1,57	1,83	0,26	Mazzotto
	$\sqrt{K}$	1,64	1,95	0,31	id.
essiccato parzialmente	n	1,27	1,43	0,16	id.
essiccato completamente	n	1,14	1,31	0,17	id.
	K	1,21	1,37	0,17	id.

Confrontando in questa tabella i valori di n coi corrispondenti valori di $\sqrt{K}$ risultanti dalle mie esperienze, si osserva che, non ostante la grande variazione che essi subiscono al variare del grado di secchezza, la relazione di Maxwell $n = \sqrt{K}$ si verifica con sufficiente approssimazione. I valori di n sono invero leggermente inferiori ai corrispondenti di $\sqrt{K}$, ma le differenze sono minori di quelle che possono derivare dalla variazione naturale della umidità del legno, e di quelle che si ebbero fra differenti campioni di legno della stessa qualità. (Vedi Nota 1ª, tabella B).

La differenza fra i valori di $\sqrt{K}$ ora trovati, per legni allo stato naturale, in direzione perpendicolare e parallela alle fibre, è 0,31, che concorda

sensibilmente colla differenza 0,26 trovata nella Nota 1ª fra i valori di n, e come quella resta compresa fra i valori di n che risultano dalle esperienze del Righi e del Mack.

Dalle attuali esperienze si può conchiudere pel legno d'abete (e presumibilmente anche per gli altri legni), che:

1°. Secondo quanto fa prevedere la relazione di Maxwell $n = \sqrt{K}$ ai due differenti valori degli indici principali di rifrazione del legno corrispondono due differenti costanti dielettriche, e le differenze fra i due valori di n nel senso perpendicolare e parallelo alle fibre coincidono sensibilmente colle differenze fra i corrispondenti valori di $\sqrt{K}$.

2°. Coll'essiccazione del legno diminuiscono fortemente le due costanti dielettriche, e, in armonia colla relazione suddetta, diminuiscono pure gli indici di rifrazione; le differenze dei nuovi valori di n rimangono ancora uguali alle differenze dei rispettivi valori di $\sqrt{K}$, ma sono sensibilmente minori di quelle che si hanno coi legni allo stato naturale.

Fisiologia. — *Sulle leggi delle scosse muscolari. Nuove ricerche.* (1) Nota del dott. Uberto Dutto, presentata dal Socio Luciani.

Ho eseguito una serie di ricerche sulle leggi delle scosse, collo scopo di riprodurre sperimentalmente, nel preparato di muscolo e di nervo, le condizioni fisiche analoghe a quelle che si osservano per i nervi negli organismi viventi.

Ottenute queste condizioni, è chiaro che la dimostrazione sperimentale, nel preparato staccato di muscolo e di nervo, delle deviazioni dalle leggi delle scosse e dalle leggi elettrotoniche, riesce facile ed evidente.

A tale uopo mi servii della disposizione sperimentale seguente:

La corrente che proveniva da quattro grosse pile Grove in serie, passava per il commutatore di Pohl, per il reocordo di Du Bois Reymond, ed arrivava agli elettrodi di platino, sul sostegno di vetro di Du Bois Reymond.

Per scrivere le scosse ho preferito servirmi del miografo di Marey, sebbene mancante della camera umida, anzichè di quello di Pflüger, per la ragione che il preparato nel primo si monta molto più rapidamente, e si può sopra un cilindro girante prolungare per molto tempo la scrittura dei tracciati. Riesce poi del resto assai facile improvvisare una camera umida anche per il miografo di Marey, coprendo il preparato di muscolo e di nervo con una campana di vetro.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Fisiologia della R. Università di Roma.

Ho osservato che se si mette sotto i larghi elettrodi di platino di Du Bois Reymond, o sotto elettrodi di filo di platino, tenuti alla distanza di 8 o 10 mm. tra di loro, una striscia di carta bibula, premuta dagli elettrodi sul piano di vetro, sinchè la carta è asciutta, si ha con correnti forti la conferma della terza legge di Pflüger, cioè scosse all' atto della CD e della AA ; ma appena si bagna la carta, sia con liquidi indifferenti, come la soluzione fisiologica di Cl Na 0,73 % o con soluzioni leggermente acide od anche con acqua distillata, si ha subito l' inversione del fenomeno, cioè la sparizione delle scosse di CD e di AA, e la comparsa delle scosse di CA e di AD, come si vede dalla grafica sottostante:

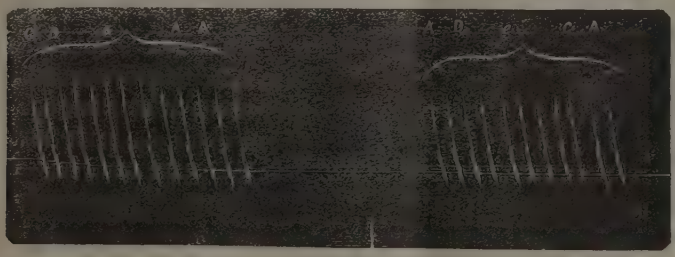


Fig. 1.

Adoperando correnti di media intensità, diminuendo cioè il numero delle pile ed intercalando delle resistenze nel circuito, si ha sempre la conferma della seconda legge di Pflüger, cioè scosse in tutti quattro i momenti, tanto quando la carta è asciutta, come quando è bagnata.

Con correnti debolissime si ha pure sempre la conferma della prima legge di Pflüger.

I risultati ottenuti nel primo caso, in cui si ha l' inversione della terza legge di Pflüger non sono assolutamente nuovi in Elettrofisiologia, perchè essi trovano riscontro nel primo grado della tavola di Ritter (1), e corrispondono, secondo il concetto Ritteriano, al più alto grado di eccitabilità del nervo.

Il concetto dei primi elettrofisiologi che la eccitabilità del nervo eserciti un' influenza sulle leggi delle scosse non è da ripudiarsi neanche oggi, e non è stato punto escluso da Pflüger il quale, quando disse che la legge delle scosse era funzione della direzione e della intensità della corrente, considerava il caso speciale che il nervo si trovasse sempre nel primo grado di eccitabilità. E le deviazioni osservate così spesso, nel preparato staccato di muscolo e di nervo, sono dovute, come già ho detto nella Nota (2), a condizioni intrinseche del nervo, cioè a variazioni di eccitabilità che avvengono nei diversi punti del nervo reciso.

(1) Du Bois Reymond, loc. cit., pag. 319.
(2) Vedi questi Rendiconti, pag. 81.

Ma per la natura delle correnti adoperate nel mio caso, ed anche perchè, come si vedrà in seguito, è possibile che ritornino le scosse normali, anche quando il nervo non cangia posizione rispetto agli elettrodi, la variazione di eccitabilità del nervo non basta a spiegare il fenomeno della inversione della legge di Pflüger.

Non si può pensare che il fenomeno da me osservato sia prodotto dall'elettrolisi del liquido col quale si bagna la carta ed il nervo, perchè non si ha l'inversione se si mette semplicemente, nel tratto intrapolare, ed in contatto cogli elettrodi e col nervo, del liquido, in modo che questo investa il nervo, sebbene in tal caso si abbia l'elettrolisi del liquido. Nemmeno si può pensare che la carta eserciti una qualche necessaria influenza come setto poroso, perchè si osserva lo stesso fenomeno se invece della carta si mette un altro setto non poroso, come una laminetta di mica od un vetrino coprioggetti.

Per dimostrare che la carta bagnata od un altro setto non poroso, come la mica, esercita un'influenza sulla produzione di questo fenomeno della inversione della legge delle scosse, ho eseguito i seguenti esperimenti:

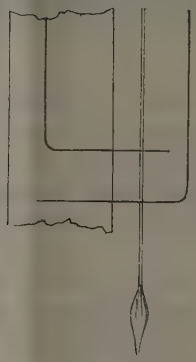


Fig. 2.

Gli elettrodi premono sul piano di vetro, per circa due terzi della loro larghezza, una striscia di carta bibula bagnata. Quando il nervo tocca la porzione di elettrodi libera, si hanno le due scosse normali; se si trasporta il nervo parallelamente a sè stesso, nell'altra porzione di elettrodi, sulla carta bagnata, si ha subito sparizione delle prime e comparsa delle scosse di AD e CA.

Se sotto gli elettrodi e sotto il nervo di un preparato nel cui tratto intrapolare ci sia del liquido, si fa scivolare una laminetta di mica, senza che il nervo cangi di posizione sugli elettrodi, spariscono le scosse normali e compajono le anormali. Levando pian piano la mica senza spostare il nervo, ricompaiono le scosse di CD e AA.

Ritornando allo esperimento colla carta bagnata, per decidere se, per avere l' inversione del fenomeno era indispensabile che il nervo toccasse la carta bagnata, oppure bastava la dispersione della corrente nel conduttore umido, la quale decisione è di capitale importanza per la spiegazione del fenomeno, ho eseguito i seguenti esperimenti:

Sotto gli elettrodi ho messo il solito foglio di carta bibula; sopra la carta ho messo tre laminette di mica, due rispettivamente nei tratti extrapolari e la terza laminetta, larga quanto lo spazio intrapolare, tra i due elettrodi. È chiaro che in questo caso il nervo, adagiato sulle superfici di mica, non tocca in alcun punto la carta, ma questa invece è soltanto in contatto cogli elettrodi.

Colla carta asciutta si ha la conferma della legge per le correnti forti; se si bagna la carta in un punto lontano dagli elettrodi, lasciando che essa si imbeva per capillarità, si osserva, alcune volte, non la sparizione delle scosse anormali, ma solo un indebolimento di esse, mentre compajono più forti le scosse normali e la comparsa delle due scosse anormali, cioè le scosse di AD e di CA.

Lo stesso esperimento ho eseguito in modo anche più rigoroso per essere sicuro che il nervo non avesse alcun contatto colla carta sottostante, nel modo seguente:

Gli elettrodi premono sopra il piano di vetro del sostegno di Du Bois Reymond una doppia striscia di carta bibula. Copro la carta con uno strato di paraffina, portata con un pennello, per tutto lo spazio che sarà occupato dal nervo, cioè nei tratti extrapolari ed intrapolare.

La paraffina non deve essere troppo riscaldata affinchè non si diffonda su tutte le superfici della carta, specialmente dove questa è premuta dagli elettrodi, onde non si abbia un piano del tutto isolante.

Il nervo è adagiato sugli elettrodi e sul piano di paraffina.

Colla carta asciutta si hanno naturalmente le due scosse normali; se si bagna la carta dove questa non è coperta dalla paraffina, e si lascia che per capillarità si diffonda per tutta la sua superficie, si osservano gli stessi fatti che si osservano colle tre laminette di mica, cioè alcune volte la comparsa delle quattro scosse, più forti quelle di AD e di CA; tal' altra volta si ha la sparizione delle scosse di CD e di AA e la comparsa delle inverse.

Dallo studio di queste serie di esperienze, si vede come due siano le cause che si devono invocare per spiegare i fenomeni da me osservati.

Per spiegare l' inversione generalmente osservata quando il nervo è adagiato sulla carta bagnata, si deve invocare la stessa causa per cui, la conferma delle leggi delle scosse manca, il più delle volte, sperimentando sui nervi intatti, degli animali viventi.

In questo caso noi abbiamo non il nervo isolato ma immerso nei tessuti e nei liquidi organici circostanti, ossia dobbiamo immaginarci, dal punto di

vista che ci occupa, un cilindro immerso in un mezzo miglior conduttore. Se in due punti del nervo noi portiamo il catode C e l'anode A, è chiaro che la corrente non passerà esclusivamente per il nervo da A a C.

Le linee di corrente si distribuiranno secondo una legge assai complessa in tutto il sistema conduttore composto di cilindro, o nervo, e mezzo. Ma intanto è chiaro che il nervo in vicinanza degli elettrodi verrà percorso in due direzioni opposte partendo le linee di corrente p. e. anche dalla parte di A opposta a C per andare a raggiungere C dopo di essere passate per il mezzo ambiente; e può essere che la densità di corrente da una parte e dall'altra sia ben poco diversa.

Ci saranno dei punti del nervo, vicini al tratto AC dove la corrente passa, rifrangendosi, da un mezzo all'altro, le cui polarità, per ciò che riguarda il comportamento dal punto di vista dell'eccitamento, saranno interamente opposte a quelle degli elettrodi vicini con cui noi portiamo realmente la corrente.

Perciò non si può mai, come dice Hermann [1] parlare « con certezza della direzione della corrente in un nervo, quando questo è ancora in continuità centrale e periferica col corpo, o soltanto in legame conduttore galvanico, perchè in questo caso la corrente si ramifica in modo da percorrere i due tratti extrapolari con direzione opposta a quella intrapolare ».

Effettivamente adunque, nel mio caso, ammettendo per la carta bibula bagnata una resistenza minore che non per il nervo, è ancora per il predominio e per lo stabilirsi del catelettrotono nel tratto miopolare che si ha la scossa alla chiusura della corrente ascendente; ed è per il predominio e per lo sparire dell'anelettrotono nel tratto miopolare che si ha la scossa di AD.

Un altro esperimento da me eseguito illustra queste spiegazioni.

Se sotto gli elettrodi, un po' sollevati dal piano di vetro, si mette una lamina di stagnola, in modo tale che non tocchi gli elettrodi, e sugli elettrodi (tenuti alla solita distanza di 8-10 mm. fra di loro) e sulla lamina di stagnola si adagia il nervo del preparato in modo che esso tocchi la stagnola in due punti, nel tratto miopolare e nel tratto centropolare, si ha subito l'inversione del fenomeno.

È chiaro che in questo caso, mettendo in contatto col nervo una sostanza buonissima conduttrice, ho esagerato le condizioni che si avevano nel primo caso, colla sola carta bibula bagnata, ed anche le condizioni che si possono avere negli organismi viventi, nei quali, i tessuti circostanti al nervo, per quanto siano conduttori, non possono mai condurre così bene come la stagnola. In questo caso la più gran parte della corrente passa per la stagnola con una direzione opposta a quella che percorrerebbe nel tratto intrapolare se non ci fosse la stagnola. Ma quando si solleva l'estremità centrale del nervo, ada-

[1] Hermann, *Handbuch der Physiologie,* II Band, pag. 62.

giandola sopra un piccolo cubo di paraffina, allora la corrente passa necessariamente per il nervo colla sua direzione normale ed allora non si ha l' inversione del fenomeno, ma le scosse di CD e di AA.

Fig. 3.

È probabile, per una ragione che facilmente si capisce, che, pure lasciando che il nervo del preparato tocchi in due punti la lamina di stagnola, avvicinando di tanto i due elettrodi, da fare diminuire la distanza del tratto intrapolare, in modo che diventi minore della somma dei due tratti extrapolari fra elettrodi e punti di contatto con la stagnola, si arrivi in un dato momento a non avere più l' inversione del fenomeno.

Concludendo dirò adunque che le condizioni sperimentali che si ottengono mettendo il nervo sugli elettrodi in contatto colla carta bibula bagnata, rappresentano un *quid simile* delle condizioni che si hanno nei nervi intatti, tra i tessuti; onde si spiega l' identità delle deviazioni alle leggi delle contrazioni osservate in entrambi questi casi.

Per l' altra serie di esperienze, colle quali, bagnando la carta, coll' interposizione delle laminette di mica o dello strato di paraffina, si hanno le quattro contrazioni, si deve ammettere che in questi casi la corrente raggiunga quel grado medio di intensità, col quale si hanno, per le ragioni accennate nella prima parte di questo lavoro, le quattro scosse.

Più difficile è la spiegazione di quelle altre serie di esperienze, nelle quali, colla interposizione delle laminette di mica o dello strato di paraffina, si osservò la inversione del fenomeno.

In questi casi, specialmente sperimentando colla paraffina, qualsiasi contatto del nervo colla carta sottostante è da escludersi; il nervo giace sopra un piano omogeneo del tutto isolante, onde si deve ripudiare l' ipotesi della ramificazione della corrente.

Si deve dunque ammettere che per una corrente di una determinata intensità, si abbia in certi casi, una deroga da tutte tre le leggi di Pflüger, cioè soltanto le scosse di AD e CA?

È lecito supporre che in questi casi si abbia da fare con dei « gradi di eccitabilità del nervo » nel senso di Ritter?

Per le ragioni più sopra esposte, a proposito dell' influenza che la superficie di sezione del nervo esercita sull' eccitabilità, si deve ammettere come probabile che il nervo, per i primi momenti almeno, sia soltanto eccitabile in queste regioni vicine al taglio, per questa determinata corrente, onde si hanno le scosse di CA e AD.

Queste ricerche sulle leggi delle scosse offrono anche il mezzo di dare una dimostrazione sperimentale, il che può interessare dal punto di vista didattico, della supposizione di Helmholtz, ricordata nella prima parte di questo lavoro, a proposito delle deviazioni dalle leggi elettrotoniche, nei nervi del braccio, osservate da Erb.

Portando, sul nervo adagiato sulla carta bibula bagnata, con colpi di corrente indotta, un eccitamento nel tratto miopolare, quando in questo si applica l'anode, si hanno scosse maggiori che applicandovi il catode, come si vede nella fig. 4.

Fig. 4.

In *a* si sono ottenute le scosse eccitando con colpi di corrente indotta il tratto miopolare del nervo, essendo l'anode della corrente polarizzante situato vicino al muscolo. In *b* si sono ottenute le scosse, eccitando colla stessa corrente indotta, dopo avere rovesciato la corrente polarizzante, cioè essendo il catode di questa, situato vicino al muscolo.

Si può, spostando convenientemente il rocchetto secondario della slitta, arrivare a non avere più alcuna scossa, o solo assai deboli scosse di apertura della corrente indotta, quando nel tratto miopolare si applica il catode; mentre si hanno ancora forti le scosse di chiusura e di apertura della indotta, quando nel detto tratto si applica l'anode.

Esperimentando sempre nello stesso modo, colla carta bibula bagnata, ho osservato qualche volta quando nel tratto miopolare si poneva l'anode, succedere nel muscolo una serie di scosse cloniche regolari, che sparivano rovesciando la direzione della corrente, come si vede dalla fig. 5.

Fig. 5.

Si sono ottenuti i tratti di linea a denti quando la corrente era apparentemente ascendente, cioè l'anode situato vicino al muscolo; i tratti lisci, rovesciando la corrente.

A me sembra che questo fenomeno sia l'equivalente del tetano di chiusura, e che in esso non si è avuta la fusione delle scosse elementari perchè succedentisi con insufficiente frequenza.

Molto probabilmente si deve interpretare questo clono allo stesso modo che Pflüger (1) interpretò il tetano di chiusura; cioè che la corrente, nel nervo raggiunga per mezzo della carta bibula bagnata, quel determinato grado di intensità favorevole allo sviluppo del tetano o del clono di chiusura, e che questo si effettui soltanto nella apparente corrente ascendente, cioè quando virtualmente il catode si trova nel tratto miopolare, perchè come ha dimostrato Pflüger, il tetano di chiusura, si produce più facilmente quando la corrente è discendente.

Chimica. — *Sulla formula di costituzione dell' ossisantonina.* Nota del dott. D. Lo Monaco, presentata dal Socio Luciani.

Il prof. Jaffé nel 1890 (2) descrisse una sostanza estratta dall' urina di cani e di conigli ai quali per parecchi mesi aveva somministrato uno o due grammi al giorno di santonina. Questo nuovo prodotto chiamato da lui santogenina si presenta in cristalli bianchi splendenti, poco solubili nell' acqua, nell' alcool, nel cloroformio e nell' etere; molto solubili invece a caldo nell' acido acetico e negli alcali. La santogenina devia a sinistra la luce polarizzata e fonde a 279-280°.

La formula grezza ottenuta per mezzo dell' analisi elementare è $C_{30}H_{36}O_9$; però la determinazione del peso molecolare col metodo di Raoult dimostra che la santogenina ha una formula eguale alla metà di quella su notata. Questa diversità di risultati mise in imbarazzo il Jaffé, il quale, non potendo dividere in due la formula trovata, a causa degli atomi dispari di ossigeno che essa contiene, concluse emettendo l' ipotesi che questa nuova sostanza fosse un miscuglio di un' ossisantonina con una diossisantonina:

$$C_{30}H_{36}O_9 = C_{15}H_{18}O_4 + C_{15}H_{18}O_5.$$

Di queste conclusioni non poteva contentarsi il Jaffé, ed infatti egli ritorna su questo argomento in un' ulteriore comunicazione (3) affermando che, dopo aver cristallizzato ancora parecchie volte la santogenina dall' alcool caldo, l' analisi di essa conduce alla formula $C_{15}H_{18}O_4$ cioè a un' ossisantonina. Dimodochè le suddette ricerche del prof. Jaffé dimostrano che la santonina, introdotta nell' organismo, si elimina con le urine subendo un processo di ossidazione. L' importanza chimica poi che presenta questo derivato della santonina è del più alto grado, perchè da questa sostanza sottoposta all' azione degli ossidanti finora non si sono ottenuti che prodotti di decomposizione:

(1) Pflüger, *Physiologie des Electrotonus*, pag. 448.
(2) Zeitschr. f. klin. med. 1890 Suppl. Heft. p. 7.
(3) Zeitschr. f. Phys. Chemie, 22. 538.

l'organismo animale quindi riesce a risolvere un problema che aveva finora invano affaticato i chimici che si sono occupati di questo argomento.

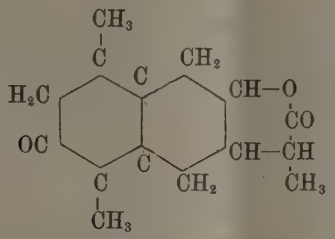
Gli studî precedenti a quelli del Jaffé sui prodotti di eliminazione della santonina nell'organismo animale si riducono alla già nota colorazione gialla, la quale appare nell'urina dopo la somministrazione di questa sostanza, e che si cambia in rosso porpora con l'aggiunta di alcale. A nessuno però è riuscito determinare ed isolare il rosso santonico allo scopo di farne uno studio esatto. Gli studî su questo argomento si limitano in alcune reazioni per mezzo delle quali la colorazione santonica può essere differenziata da simili pigmenti urinosi che si hanno dopo l'uso di senna e di rabarbaro (1).

Per quanto si riferisce alla formula di costituzione della ossisantonina, il prof. Jaffé è riuscito a dimostrare in questa sostanza soltanto il gruppo lattonico della santonina che rimane inalterato. Difatti l'ossisantonina si scioglie a caldo nelle soluzioni alcaline dando i sali dell'*acido santoninico* e, tra i varî sali che essa forma, il prof. Jaffé analizza quello di bario. Se poi dopo sciolta, si acidifica la soluzione con acido solforico, l'ossisantonina riprecipita, comportandosi così come un'anidride; in parte subito, in parte dopo qualche tempo. Trova poi che fra le sostanze ossidanti l'acido nitrico diluito è quello che l'attacca più facilmente, mentre il permanganato di potassa in soluzione alcalina, e l'acido cromico insieme all'acido acetico quasi non reagiscono su di essa. Egli, per la scarsezza del materiale impiegato, non ha potuto studiare bene i prodotti che si ottengono facendo agire l'acido nitrico sull'ossisantonina, e tra essi è riuscito soltanto a separare l'acido ossalico e l'acido cianidrico. Si ferma poi un poco più diffusamente a descrivere i prodotti di riduzione dell'ossisantonina con l'amalgama di sodio. Da questa reazione ottiene una sostanza non cristallizzata, la cui soluzione nei solventi organici è di reazione acida, e la cui analisi si accorda con le formule $C_{15}H_{20}O_4$ e $C_{15}H_{22}O_4$, cioè una diidroossisantonina e una tetraidroossisantonina. Eguale procedimento esegue sulla santonina, e anche con questa sostanza ottiene un prodotto non cristallizzato, la cui soluzione nei solventi organici è di reazione acida, e la cui analisi si accorda sia con la formula $C_{15}H_{20}O_3$ (diidrosantonina), sia con la formula $C_{15}H_{22}O_3$ (tetraidrosantonina) (2).

(1) Vedi: J. Munck, Virchow's Arch. Bd. 72; Penzoldt, Sitzungberichte d. phys. med. Gesellsch. zu Erlangen 1884, e Hoppe-Seiler. Berl. Klin. Wochenschr. 1886, V, 27.

(2) La riduzione della santonina è stata eseguita per la prima volta dai prof. Cannizzaro e Carnelutti (Gaz. Chim. ital., vol. XII, p. 393), i quali trattando questa sostanza con acido jodidrico e fosforo rosso, ottennero un prodotto cristallizzato che è l'acido destrosantonoso $C_{12}H_{14}<^{OH}_{CH(CH_3)COOH}$. Andreocci (Gaz. Chim. ital., vol. XXV, p. 1, 1895) riuscì ad ottenere lo stesso acido trattando la santonina in soluzione cloridrica con cloruro stannoso e stagno. La riduzione per mezzo dell'amalgama di sodio tentata varie volte dal prof. Cannizzaro non venne descritta, perchè in questo modo non si ottengono che prodotti amorfi difficilmente analizzabili.

Da questo breve riassunto del lavoro del prof. Jaffé, riesce evidente che egli non si è occupato finora di ricercare se il 3° atomo di ossigeno della santonina, che, secondo la formula



ammessa dal prof. Cannizzaro e dai suoi allievi, è sotto forma chetonica, sia rimasta inalterata, o, come avviene nella desmotroposantonina e nell'isodesmotroposantonina di Andreocci (1), si sia trasformata in ossidrile alcoolico. Inoltre nessuna notizia ha raccolto nè sulla funzione, nè sul posto che il nuovo atomo di ossigeno, che la santonina prende attraversando l'organismo, va ad occupare nella molecola. È appunto su queste due quistioni che io ho rivolto i miei studî cercando di risolverle.

Le mie esperienze sono state eseguite sui cani, i quali venivano posti in gabbie di zinco costruite in modo da permettere la raccolta delle urine che venivano emesse. Ad ognuno di questi cani si somministrava un grammo di santonina ogni 24 ore insieme al pasto per lo più costituito di sola carne. I cani sopportano l'ingestione di santonina per molte settimane. In generale ho notato che l'avvelenamento cronico per santonina in questi animali si protrae dai due ai tre mesi. In un primo periodo della durata di due settimane circa non si osserva nulla di anormale: i cani sono vispi, voraci e non si differenziano in nessun modo con i loro compagni sani. In questo primo periodo il ricambio azotato non presenta alcun cambiamento, come ho constatato in una cagna la quale ricevette la santonina dopochè si era in essa ottenuto l'equilibrio dell'azoto. Dopo questo periodo, i cani diventano meno voraci e rifiutano poscia il cibo. Cominciano quindi a dimagrare, e contemporaneamente, ogni giorno poco tempo dopo l'ingestione della santonina, soffrono di convulsioni epilettiformi, le quali aumentano d'intensità col progredire dell'avvelenamento. Alla sezione si trovano alterazioni negli organi, specialmente nel fegato; queste alterazioni saranno descritte dal mio collega dott. Nazari, che ne farà soggetto di speciale pubblicazione. L'urina dei cani avvelenati con santonina è di color giallo che si cambia in rosso-porpora, quando venga alcalinizzata. Questa colorazione non avviene più dopo la sospensione dell'ingestione della santonina per 72 ore.

(1) Gaz. Chim. ital., XXIII, p. 2, 1893.

Il processo di estrazione a cui sottoposi l'urina emessa dai cani avvelenati con santonina è quello descritto dal prof. Jaffé nelle su citate Memorie. L'α-ossisantonina (la β-ossisantonina è quella estratta dalle urine di conigli), che io ho ottenuto, è perfettamente identica in tutti i suoi caratteri a quella descritta dal prof. Jaffé, e quindi tralascio di ripeterne la descrizione.

Per risolvere le quistioni che ho antecedentemente accennato, era necessario di tentare lo studio del composto idrazinico e del composto acetilico.

Idrazone dell' α*-ossisantonina* $C_{14}H_{18}O_3 = C = N - NH - C_6H_5$.

Ho disciolto gr. due di α-ossisantonina in acido acetico ordinario, e vi ho versato la soluzione di gr. due di fenilidrazina disciolta in acido acetico molto diluito con acqua. Mentre però trattando in egual modo la santonina si ottiene subito un precipitato di santoninfenilidrazone (1), nessuna reazione invece avviene con l'α-ossisantonina; per la qual cosa, innestato il pallone contenente la suddetta soluzione ad un apparecchio a ricadere, la sottoposi all'ebollizione prolungata. Il liquido da principio leggermente giallastro si colorò a poco a poco in giallo intenso tendente al rosso. Sospesa dopo quattro ore l'ebollizione, quando il liquido divenne freddo, si depositò una sostanza, la quale manifestamente era formata di un miscuglio di due qualità di cristalli: alcuni molto colorati ed altri incolori. Da ciò dedussi che era avvenuta una combinazione, ma che ancora tutta l'ossisantonina non aveva reagito; aggiunsi quindi ancora un altro grammo di fenilidrazina, e continuai a fare bollire la soluzione per altre sei ore. L'indomani mattina osservai che sul fondo del pallone contenente la soluzione si era depositata una discreta quantità di scagliette colorate in rosso sporco che raccolsi in un filtro, e che lavai con un poco di acido acetico diluito con acqua. I cristalli anche dopo parecchi lavaggi, rimasero sempre abbastanza colorati. Diluendo poi il liquido filtrato con circa due parti di acqua, si depositò altra sostanza che, purificata a parte, si mostrò pure identica alla precedente. Il prodotto cristallizza bene dall'alcool assoluto, e bastano due cristallizzazioni perchè diventi puro.

All'analisi gr. 0,4070 di sostanza svilupparono cc. 3,1 di azoto alla temperatura di 28° e alla pressione di 759^{mm}.

	trovato %	calcolato per $C_{21}H_{24}N_2O_3$
Az =	8,34	7,95

L'ossisantoninfenilidrazina, cristallizzata dall'alcool bollente, si presenta in scagliette giallo paglia lucenti che fondono a 264-265° decomponendosi. È solubile in acido cloridrico e in acido solforico, poco solubile nell'alcool bollente e insolubile negli altri solventi. Bollito con gl'idrati alcalini si

(1) Grassi, *Sulla santoninafenilidrazina*. Gaz. Chim. ital., XIX, 1889, p. 382.

scioglie e dalla soluzione riprecipita inalterato, quando si acidifica con un acido qualsiasi.

Dal risultato dell'analisi riesce evidente che, non tenendo conto dei due atomi di ossigeno che formano il gruppo lattonico, un solo degli atomi di ossigeno che restano nell'α-ossisantonina reagisce con la fenilidrazina dando un prodotto che ha tutti i caratteri degli idrazoni. Mi restava a dimostrare che quello soltanto avesse funzione chetonica, e la conferma completa di ciò potei subito ottenerla, essendo riuscito a preparare l'

Acetil-α-ossisantonina $C_{15}H_{17}O_4 . CO . CH_3$.

Questa bellissima sostanza si prepara molto facilmente facendo bollire l'α-ossisantonina con anidride acetica. L'α-ossisantonina a caldo si scioglie nell'anidride acetica; però quando ancora non si è trasformata completamente nel suo acetil-derivato, col raffreddamento si rideposita cristallizzata. Si ha così un indice sicuro della reazione. Io ho notato che bisogna prolungare l'ebollizione per 4 ore, perchè la combinazione avvenga in modo completo. Dopo raffreddamento, si decompone l'anidride acetica che si è adoperata in eccesso, versandovi prima dell'acqua e poi un poco di soluzione di carbonato sodico e agitando: allora si deposita una sostanza bianca in fiocchi che si raccoglie e si cristallizza per varie volte dall'alcool diluito con acqua, finchè non si ottiene purissima.

Determinazione del C *e dell'* H *dell'acetil-α-ossisantonina.*

I Da gr. 0,1790 di sostanza si ottennero gr. 0,4363 di CO_2 e gr. 0,1081 di H_2O.

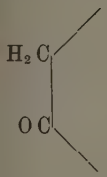
II Da gr. 0,1970 di sostanza si ottennero gr. 0,4825 di CO_2 e gr. 0,1178 di H_2O.

	trovato %		calcolato per $C_{17}H_{20}O_5$
	I	II	
C	66,47	66,79	67,10
H	6,71	6,58	6,58

Dai risultati di queste analisi elementari riesce evidente che la nuova sostanza è un monoacetilderivato. Esso si presenta in scagliette bianche splendenti che fondono a 164-165°. È solubile molto in alcool, cloroformio e in etere bollente, poco solubile in etere di petrolio, insolubile in acqua sia a freddo che a caldo. Bollito con potassa ridà l'α-ossisantonina.

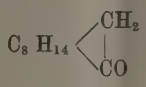
Con queste due esperienze riuscite positive, resta dimostrato che i due atomi di ossigeno dell'α-ossisantonina che non fanno parte del gruppo lattonico rimasto immutato, si trovano uno allo stato chetonico e l'altro allo stato ossidrilico.

Pur non avendo altra sostanza per ora a mia disposizione per continuare lo studio in questo indirizzo, a me sembra di potere sin da ora affermare che la santonina nell' attraversare l' organismo animale si comporti molto analogamente alla canfora. Questa analogia di comportamento deve attribuirsi alla parte della molecola

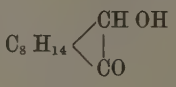


che le due sostanze hanno di comune, quantunque esse chimicamente sieno d' indole del tutto diversa.

Infatti dalle belle ricerche di Schmiedeberg e Meyer (1) è noto che la canfora, attraversando l' organismo, si ritrova nelle urine allo stato di acido α e β canfoglicuronico: acidi che per l' azione dell' H_2SO_4 s' idrolizzano facilmente dando un' ossicanfora che gli autori chiamarono canferol. Il canferol è una sostanza bianca la quale sta alla canfora nel seguente rapporto



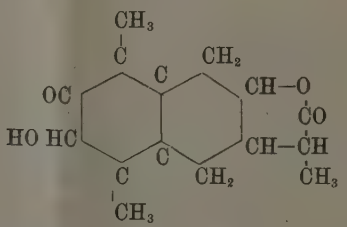
canfora



canferol

rapporto ammesso dagli autori e dimostrato quest' anno da Manasse (2) che ottenne il canferol per riduzione dal chinone della canfora $C_8H_{14}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}$.

Nell' organismo quindi la canfora prima si ossida dando un' ossicanfora o canferol, e poi si combina con l' acido glicuronico dando l' acido canfoglicuronico. Del pari la santonina, attraversando l' organismo, si ossida, e il nuovo atomo di ossigeno deve molto facilmente trovarsi in posizione orto rispetto all' altro atomo di natura chetonica, secondo la formula

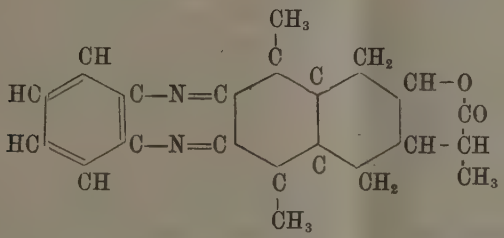


(1) Zeitschrift f. Phys. Chemie, 3, p. 422.

(2) Bericht. der Deut. Chem. Gesellschaft. 1897. 30, p. 659.

e quindi l'α-ossisantonina possiede una funzione tripla di lattone, acetone ed alcool secondario. La sola differenza che si nota tra il comportamento della canfora nell'organismo con quello della santonina consiste in ciò che la prima solamente si combina con l'acido glicuronico.

Io mi propongo di continuare queste ricerche, e appena potrò disporre di nuova sastanza, cercherò di ossidare per mezzo del miscuglio di Beckmann l'ossigeno alcoolico secondario in ossigeno chetonico, e, allora per dimostrare la posizione orto dei due atomi di ossigeno carbonilici, sarà sufficiente di fare agire l'ortofenilendiammina che deve condurmi alla preparazione della base piridazinica



Tenterò inoltre di ottenere per sintesi l'α-ossisantonina che può avere non poca importanza per risolvere le quistioni ancora insolute sulla costituzione della santonina.

Geologia. — *I dintorni di Rapolano* (Siena). Nota di G. de Angelis d'Ossat, presentata dal Socio Capellini.

L'amico prof. Palmarini, nell'estate 1895, mi procacciò l'onore di essere interpellato dal comune di Rapolano (Siena) sulla possibilità di riuscita di un pozzo artesiano da praticarsi nel piazzale, vicino al palazzo comunale, per fornire di acqua potabile gli abitanti, che ne sentono vivo bisogno. Il lavoro sarebbe stato eseguito dalla Società anonima italiana di terebrazione del suolo, rappresentata dal sig. Ghittoni Fioravante, con una trivella che non avrebbe potuto forare che rocce disgregate o poco coerenti.

Prima di accettare, procurai di cedere l'incarico all'ing. Lotti, che conosce perfettamente tutta la Toscana, avendola minutamente notomizzata con un'accurata analisi geologica e da questa essendo spesso assorto felicemente ad elevata sintesi. Poi mi sobbarcai solo per l'amichevole invito e per l'aiuto promessomi dal Lotti.

Recatomi sul posto fu mio primo pensiero rendermi conto dell'orografia locale, della costituzione litologica e della tettonica. Solo dopo questi studî preliminari si può procurare di investigare il regime idrografico esterno ed interno di una regione.

Se lo studio geologico è sempre difficile, addiventa scabrosissimo quando si vuole tentare di scoprire ciò che si cela nelle viscere della terra. In queste circostanze anche al geologo più esperto ricorrono alla mente tutte le svariate sorprese cui si può andare incontro in sifatte ricerche. Sono d'avviso, e non credo di andare molto lungi dal vero, che il geologo non possa mai affermare, con tutta sicurezza, che una trivellazione riesca felicemente; può però, in qualche caso, asseverare la non riuscita. Egli è per questo che il geologo, l'unico che ha le cognizioni necessarie per tali studî, può in molti casi dare utilissimi responsi.

Le difficoltà non sono solo quelle che può presentarci la tettonica, il cambiamento di natura e di struttura della roccia ecc., ma le maggiori le nasconde la poca conoscenza che possediamo intorno alle leggi della circolazione acquea sotterranea. Fortunatamente ora molti, calcando le orme del Daubrée, s'agitano intorno a tale problema che ancora è ben lungi dall'essere risoluto.

I dintorni di Rapolano sono geologicamente molto interessanti. Infatti, in una ben stretta superficie affiorano molte svariate roccie che costituiscono quasi continuatamente la serie dal Retico al Recente. Oltre di che la regione è da lontani tempi rinomata per le sorgenti termali e minerali, donde il paese trae la principale sua ricchezza. V'hanno infatti tre stabilimenti balneari principali che rispettivamente si chiamano: Bagni caldi 39°-40° C, Bagni temperati 36° C, Bagni freddi 29° C. Splendido ed unico forse in Italia è il geyser dei Bagni caldi, che ad intervalli di circa 15′, si eleva, con sviluppo di gas per circa 4′. Circondata di terribili leggende e di reali e raccapriccianti fatti è la *mofetta* o meglio putizza presso i Bagni Marî. Essa è una cavità che s'apre dentro il travertino nel cui fondo si accumulano gas letali. L'origine può attribuirsi, col Lotti, all'escavazione per trarre lo zolfo che incrosta le fessure. Data però la natura della roccia può anche avere una genesi carsica. Instancabile si mostra il *soffione* a Botro di Ragnaia, presso Poggio S. Cecilia. Esso fa ascoltare il malinconico ululato anche a parecchi chilometri di distanza. È una violenta emissione fredda di acido solfidrico, acido carbonico ed aria (1).

(1) In una Nota inserita nella *Zeitschrift für praktische Geologie*, n. 10, 1893, il Lotti asserisce che le sorgenti termali tutte della Catena Metallifera hanno origine al contatto del terreno Eocenico cogli affioramenti sporadici di roccie secondarie, che compaiono quasi isole in mezzo all'Eocene. Ciò viene ripetuto dallo stesso autore in un'altra Nota *Sulle condizioni geologiche della sorgente termale di Vignoni presso s. Quirico d'Orcia*, 1895, dove è generalizzata la spiegazione per tutte le sorgenti termali e minerali della Toscana. Finalmente, parlando il Lotti direttamente delle sorgenti di Rapolano, conferma le sue opinioni, *Cenni sul rilevamento geologico eseguito in Toscana durante l'anno* 1894-1895. Ultimamente il de Stefani, in un magistrale suo lavoro, *I soffioni boraciferi della Toscana*, 1897, si discosta appena dalle vedute del Lotti.

Quantunque non manchino conoscenze intorno alle manifestazioni termali di Rapolano, pure attendono una monografia speciale, che le studî anche sotto il punto di vista chimico (1). L' ing. Statuti che ha visitato ripetutamente ed a lungo quei bei luoghi, ha preso l' impegno di riempire questa lamentata lacuna.

La serie stratificata è costituita come segue:

Travertino. — Il travertino ricopre larghe distese in rapporto delle sorgenti idro-termali. Ancora presentemente si assiste alla formazione; è caratteristica la *montagnola* presso i Bagni Marî. Il travertino ora è molto spugnoso, ora compatto. Vi sono attivate parecchie cave che forniscono il materiale anche a Firenze. La potenza è variabilissima. Il Meli (2) cita rinvenuti nel travertino dello stabilimento Arrigucci due molari superiori di *Elephas antiquus*, Falc. ed un frammento di fibula pure elefantina. Il Lotti (lav. cit.) ricorda resti d' Ippopotamo e di uomo. Nel Museo geologico della R. Università di Roma si conserva una bellissima impronta di una penna, donata dal colonello A. Verri, insieme a moltissime impronte di foglie. La specie che ho veduto più frequentemente è il *Quercus robur*, Lin. Si hanno tre distese maggiori, sotto Rapolano sino ad Armajolo, nel Pian del Sentino e fra Serre e Poggio Pinci.

Pliocene. — Questo sistema è largamente rappresentato da argille e da sabbie, talora alternate. Quivi è facile formarsi un concetto concreto sulle diverse deposizioni secondo le varie zone batimetriche. Esse non solo si di-

(1) I bagni di Rapolano erano conosciuti anche anticamente. Già lo storico senese Pecci racconta che sin dal 1309 anche da luoghi lontani, quivi venivano per curarsi dalle varie infermità. Lunga è la bibliografia. Dal 1300-1500 ne parlarono: Gentile da Fuligno nel suo *De balneis tractatus secundus;* il Savonarola nel *Tractatus de Balneis et Thermis;* Ugolino da Montecatini, Magno Bianchelli di Faenza e Bartolomeo da Chivolo Torinese nel suo *De balneorum naturalium viribus.*

Il Bacci nel 1571; Battini nelle *Ricerche intorno alle acque minerali epatiche dello stato di Siena*, 1733 — Santi, *Viaggi nel Senese*, 1806 — Giuli, *Acque minerali della Toscana*, 1834 — Targioni Tozzetti, *Analisi delle acque del Bagno caldo di Rapolano*, 1835-43 — Caifassi, *Opuscolo sulle acque termali e minerali di Rapolano e specialmente di quelle del Bagno caldo*, 1863 — Campani, *Acque minerali e potabili della provincia di Siena*, 1865 — Garelli, *Acque minerali d' Italia*, 1864 — Mengozzi, *Guida alle acque minerali d' Italia*, 1865 — Garelli, *Statistica delle acque minerali d' Italia*, 1869 — Maieroni, *Acque minerali d' Italia*, 1870 — Schivardi, *Vade-mecum d' Idrologia medica*, 1877 — Chiminelli, *Annuario delle acque minerali*, 1878 — *Guida ai Bagni di Rapolano*, 1878 — James, *Guide pratique aux eaux minérales*, 1880 — Rovini, *Topografia e statistica medica di Rapolano*, 1882 — Zampa, *Stazione termale di Rapolano*, 1883.

Le analisi chimiche sono state fatte già da molto tempo. Quella dell'acqua dell'antico Bagno caldo, ora di A. Marii, fu fatta da Targioni Tozzetti. L'analisi dell' acqua dello stabilimento Arrigucci fu eseguita dal Campani nel 1865.

(2) Meli R., *Notizie su resti di mammiferi fossili rinvenuti recentemente in località italiane.* Bol. Soc. geol. ital., vol. XIV, 1895, fasc. 2, Roma, 1896, pag. 155.

stinguono per il differente materiale sedimentario, ma anche per le abbondanti conchiglie che vi si trovano. Le argille però predominano e conferiscono alla regione il caratteristico paesaggio noto sotto il nome di *Crete senesi*. La formazione pliocenica si appoggia discordantemente agli strati che costituiscono le colline, e circonda quasi il monte mesozoico alle cui falde è piantato Rapolano e Le Serre.

Alla fornace del Poggioni, a sud di Rapolano, raccolsi entro le argille le seguenti specie:

Ringicula buccinea, Desh.
Conus antediluvianus, Brug.
Surcula dimidiata, Broc.
Pleurotoma rotata, Broc.
» *turricula*, Broc.
Drillia Allionii, Bell.
» *sigmoidea*, Bron.
Cancellaria mitraeformis, Broc.
» *Bonellii*, Bell.
» *serrata*, Bron.
Mitra, sp.
Turricula cupressina, Broc.
Nassa musiva, Broc.
» *italica*, May.
» *semistriata*, Broc.
Columbella nassoides, Grat.
Typhis fistulosus, Broc.
Triton apenninicum, Sassi
Chenopus pespelecani, Ph.
Vermetus arenarius, L.
» *subrectus*,
Turritella subangulata, Broc.
» *tornata*, Broc.
Natica epiglottina, Lk.
Naticina catena, Da Costa
Scalaria frondicula, S. Wood
» sp.
Niso eburnea, Risso
Cassis, sp.
Dentalium sexangulare, Lk.
Ostrea navicularis, Broc.
Chlamis Angelonii, Menegh.
» *glabra*, Chemnitz.
Pecten flabelliformis, Broc.
Arca diluvii, Lk.
Limopsis aurita, Broc.
Cytherea multilamella, Lk.
Lucina, sp.

Nelle vicinanze di Montalceto, dentro alle arenarie plioceniche si rinvengono molte valve della *Perna Soldanii*, Deshayes.

Eocene. — L'Eocene nelle vicinanze di Rapolano è quasi esclusivamente rappresentato da arenarie: non mancano però interstratificate le argille schistose. Il Lotti cita strati nummulitici sopra il Bagno freddo e presso Poggio S. Cecilia dove avemmo la fortuna di rinvenirli insieme. Ne affidai l'esame al prof. Tellini, il quale gentilmente me ne comunicò i risultati. Con uno studio sommario fatto sopra un campione di fine brecciola calcarea preso al Borro della Madonna, presso Rapolano, potè osservare:

1. *Alveolina* sp. rara. (Parisiano). — 2. *Orbitoides* sp. del gruppo a camere esagonali, cui appartiene l'*O. marginata, O. dilatata, O. Gumbeli*, ecc. (Tongriano, Elveziano). — 3. *Orbitoides papyracea*, Baubée, del gruppo delle disciformi, con camere quadrangolari (Bartoniano). — 4. *Nummulites Guettardi*, d'Arch. o *N. Biarritzensis*, d'Arch. un frammento (Bartoniano). — 5. *N. Boucheri*. — 6. *N.* cfr. *latispira*, Sav. et Menegh. affine certamente alla *N. Tchihatcheffi*, d'Arch. — 7. *N. anomala*, de la H. — 8. *N.* sp. del gruppo delle Nummuliti granulose, con camera centrale.

Nell'arenaria da me raccolta presso il *soffione* di Poggio S. Cecilia rinvenne numerose *Orbitoidi*, parecchie *Alveoline* e minute *Nummuliti* non determinabili. La presenza però delle Alveoline fa ritenere al prof. Tellini che si tratti dell'Eocene medio o meglio del passaggio dal Parisiano al Bartoniano. Anche sotto le Gorghe raccolsi nummuliti ed orbitoidi. Questa formazione ha un grande sviluppo ad est di una linea meridiana che passi per Rapolano.

Senoniano? — A questo piano in parte, e parte all'Eocene inferiore, il Lotti riferisce gli schisti rossi argillosi ed i diaspri manganesiferi. L'estrazione del Manganese fu in più punti tentata, ma certo non con felici risultati; come lo dimostrano le cave ora tutte deserte. Fra gli schisti si trovano straterelli di quarzo con calcopirite. I diaspri offrono belle colorazioni e per questo sono conosciuti dai lavoratori di musaico in Firenze ed altrove. Il riferimento al Cretaceo è solamente fondato sulle analogie, quindi mi permetto di dubitarne, potendosi riferire il complesso degli strati all'Eocene inferiore. A ciò pure condurrebbe il valore cronologico attribuito agli strati, appena superiori, dal Tellini cioè all'Eocene medio, anzi al passaggio dal Parisiano al Bartoniano. Del resto nella stessa Toscana non mancano analogie per il riferimento all'Eocene infer.; infatti non sono infrequenti strati silicei mineralizzati sincroni. Gli schisti ed i diaspri formano una benda che da nord di Rapolano si dirige verso est, a Poggio S. Cecilia; per ripiegarsi a sud, alla volta di Modanella, fino alle pendici del Podere S. Martino.

Titoniano. — Il Lotti riferisce al Titoniano i calcari grigio-chiari o bianchi-maiolica, che talvolta divengono rossastri, con lenti di selce grigia, nera e rosea e con abbondanti Aptici. Questi materiali costituiscono l'eminenza che si parte da Rapolano sino a Borro Violante in direzione nord-sud. Il Lotti vide sovrastare a questi calcari alcuni strati diasprini e schisti giallastri con traccie di *Posidonomya*; i quali erano separati da strati calcareo-silicei con Aptici e specialmente con l'*Apticus Beyrichi*. In questa ultima assise di strati si rinvennero non solo valve di Posidonomie ed Aptici, ma ancora un discreto avanzo di *Belemnitella*. Da questi fatti e da altre considerazioni mi sorge il dubbio sul riferimento, che credo forse più sicuro, al Liassico superiore, se non al Giurassico.

Liassico. — Il Lotti ne distingue tre livelli:

Sup. Schisti e diaspri;

Med. Calcare con selce, con calcari rossi, di cui si tenta l'estrazione come pietra ornamentale;

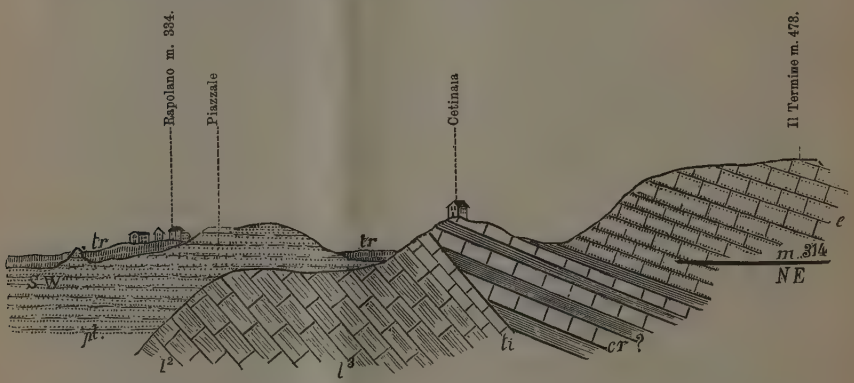
Inf. Calcare bianco o grigio, con tracce di univalvi.

Le svariate rocce di questo sistema contornano la prominenza che da Rapolano va a Poggio Pinci specialmente sul versante occidentale. I fossili sono rarissimi e mal conservati e quindi i riferimenti hanno fondamento principalmente sull'analogia.

Retico. — Ricordo solo le isole di roccia retica, che spuntano fra i materiali pliocenici a Monte Calvoli ed a Trequanda. È un calcare cavernoso somigliante a quello sincrono di Cetona.

Se mi sono talvolta alquanto allontanato dalle vedute del Lotti (l. cit.) non lo feci per muovergli appunti, che anzi debbo a lui se in poco tempo potei rendermi conto di tanto interessante regione da poter redigere una carta geo-idrografica, che presentai (1) alla Società geologica italiana; ma vi sono stato costretto dai dubbî che anch'egli condivide. Solo il rinvenimento di fossili determinabili potrà assodare i riferimenti cronologici; ciò entra nel campo delle speranze.

La presente sezione geologica, che passa attraverso il paese di Rapolano nella direzione nord-est, sud-ovest, chiarirà meglio i rapporti tettonici delle formazioni e mi faciliterà moltissimo l'esposizione intorno alle condizioni del progettato pozzo artesiano. Considerazioni di ambito maggiore dal punto di vista tettonico si possono leggere nel lavoro più volte citato del Lotti.



Riguardo alla permeabilità delle rocce ho tenuto conto della loro tessitura e della tettonica. Infatti molte rocce che sarebbero per loro natura poco permeabili, divengono permeabili se gli strati sono sconvolti e minutamente spezzati. Ho pure ricordato tutti i dati che si vanno ognora accumulando intorno a questa tesi di somma importanza. Tutte le rocce le ho divise nella carta idrografica, come segue:

Travertino **tr.** = permeabile.	
Pliocene **pl.** = impermeabile . . .	Poche sabbie e molte argille, strati quasi orizzontali.
Eocene **e.** = semipermeabile . . .	Arenarie con strati argillosi intercalati. Strati disturbati.
Cretaceo? **cr.**? = impermeabile . .	Schisti con Mn. a sottili strati.
Titonico **ti.** = semipermeabile. . .	Calcari con noduli di selce. Strati fratturati.
Liassico l^3 = impermeabile . . .	Schisti silicei, a sottili strati.
» l^2, l^1 = permeabile . . .	Calcari.
Retico **r** = permeabile	Calcare cavernoso.

(1) Boll. Soc. geol. ital., vol. XV, fasc. 1, pag. 7. Ancora inedita.

Dopo aver riconosciuto il territorio sotto il punto di vista della litologia, della stratigrafia e della permeabilità, era necessario osservare le sorgenti tutte per tentare di rintracciare la rete delle acque sotterranee. A tale scopo non tralasciai neppure quelle di poca entità. Esse sono, tolte le idrotermali:

1. Vicino a Rapolano, lungo la via che mena a Sinalunga, alla località chiamata *Braccio di Camerini*, da una rottura degli strati del Liassico superiore, avvenuta per una forte contorsione, scaturisce un tenue stillicidio piuttosto costante, che inaridisce solo dopo prolungata siccità.

2. Al ponte di Fonzari v' ha una piccola sorgente che dà un litro scarso in un minuto primo. È alimentata dall' acqua che, dopo aver attraversato il travertino spugnoso, trova l' ostacolo delle argille plioceniche.

3. Ancora sotto il travertino scaturisce a Nebiaja una sorgente di poca portata, ma costante.

4. Anche prima di arrivare a Cetile, nelle stesse condizioni, s' incontra una piccola sorgente.

5. Là dove la distesa di travertino di Rapolano ha maggiore inclinazione noi troviamo parecchie fonti: tra queste la Fontevecchia.

6. Fonte Pietra, nel travertino. Ivi vi ha un lavatoio di appena due metri cubici di acqua, che si raccolgono in ben 8 giorni.

7. Nel podere Piazzuola, entro un fabbricato, v' ha un pozzo, che ha l' acqua in un livello inferiore di 4 metri dal suolo. Da esso si può estrarre molt' acqua senza che venga a diseccare. Negli anni di grande siccità sono stati attinti sino a 66 quintali al giorno. La sorgente fa parte della falda acquifera che scorre sotto il travertino e sopra le argille. Quivi sembra che sia massima la depressione del travertino.

8-9. Vicino alla stazione ferroviaria sono stati praticati due pozzi nel travertino donde si può avere solo pochissima acqua.

10. Alla Posticcia dei Colli, dall' arenaria eocenica, pullula una tenue sorgiva. Ma delle sorgenti dei vicini colli eocenici avremo occasione di parlare.

Similmente tralascio di ricordare la Fonte Luco (Serre) e la sorgiva sotto le Cave, fra Poggio Pinci e Serre, ecc.

Le acque che piovono sopra la nostra zona e che penetrano nel suolo, ricompaiono sotto forma di povere sorgenti, ma in compenso molto numerose. Esse specialmente si osservano fra il travertino e le sabbie argillose od argille del Pliocene. A tale proposito è necessario ricordare che data la poca permeabilità delle rocce più estese, noi abbiamo una ben piccola quantità di acque che penetra nel suolo; la maggior parte scorre o sulla superficie o si cacciano sotto il travertino. Anche le sorgenti idrotermali presentano dislivelli abbastanza subitanei dopo le pioggie, ciò che dimostra che anche per queste trovano esito le acque di pioggia. Tutti questi fatti dimostrano

chiaramente l'impossibilità di trovare acqua potabile a piccola profondità dal suolo. Anche altre osservazioni m'indussero ad asseverare che il risultato del costoso pozzo artesiano sarebbe stato certamente negativo, interessando solo le sabbie ed argille plioceniche. Riassumo le tre principali ragioni, tenendo conto del pregevole lavoro sulle *Condizioni geologiche essenziali per la riuscita dei pozzi artesiani* (1) dell'ing. Baldacci.

1. È condizione *necessaria* e *sufficiente* per la riuscita di un pozzo artesiano che la superficie *piezometrica* o *dei carichi* passi al disopra del suolo. Laonde si è certi di non riuscire quando il punto dato è più alto degli affioramenti e dei punti di alimentazione della falda acquifera. Ora il piccolo colle isolato dove trovasi il piazzale è costituito da strati sabbioso-argillosi ed argillosi orizzontali, che possiamo ritenere impermeabili. Infatti se vi fossero nappe acquifere dovrebbero distillare sotto al cimitero dove gli strati sono tagliati sino al contatto col mesozoico e nelle altre vallecole circostanti. Anzi, tenuto il conto dovuto di questi fatti, si comprende che il foro entro le argille non si sarebbe prolungato oltre i 30 m. di profondità, incontrandosi subito la roccia del Liassico superiore. Quindi non si sarebbe mai verificata la condizione esposta.

2. L'affiorare in una zona così ristretta parecchi terreni e così sconvolti intestinamente dimostra che la località ha subìto molti disturbi stratigrafici, ciò che in parte è documentato dalle sorgenti idrotermali. Ciò altera l'andamento della falda acquifera e ne cagiona il disperdimento.

3. La forma a bacino degli strati non si riscontra, nè l'affiorare in curve concentriche dei diversi elementi litologici sincroni. Similmente non si trova uno strato impermeabile che sovrasta uno permeabile. Ciò risulta chiaro dalla disposizione delle masse, cui ho accennato e dalla sezione. Dalla carta geo-idrografica poi si colgono queste verità a colpo d'occhio.

Adunque nessuna delle condizioni necessarie per la riuscita del pozzo artesiano si verificava; quindi consigliai quell'amministrazione comunale a non eseguire il lavoro, che sarebbe costato un'egregia somma ai poveri contribuenti. Il Lotti poi, con la sua indiscutibile autorità, confermò quanto io aveva dichiarato. Mi viene ora riferito che, cambiata in parte l'amministrazione, si sia voluto fare un tentativo che ha, col fatto, documentato quanto era stato preveduto.

Era quindi necessario ricorrere ad altri mezzi per sopperire all'urgente necessità. Nelle vicine colline eoceniche, come dissi, vi sono quattro sorgenti: Palazzo, Stitelli, Lucaccio, Gorghe. La prima e l'ultima non sono degne di considerazione.

(1) Ann. di Agric. 1886. Roma, 1886, pag. 32 e seg.

La sorgiva Stitelli dal prof. Scarpini e dal sig. Pulzelli fu misurata e diede litri 20 al minuto primo. Dalle mie misure risulta invece che appena 4 litri sono dati al minuto primo. Gli strati pendono verso est con 25°.

Vicino ad una piccola anticlinale, coll'asse EW, dagli strati della gamba verso nord, con pendenza di 20°, spiccia fuori una sorgiva, che dagli stessi signori, nell'estate 1894, fu ritenuta capace di 40 litri al 1'.

Dalle due sorgive complessivamente, per quanto a me consta, non si può ottenere oltre ai 5 litri al 1', tenuto conto anche dello sperpero di acqua che si fa al punto di uscita, essendo ricoperto dai detriti. In 24 ore adunque si avrebbero più di 7 metri cubi di acqua, che certamente per Rapolano sarebbero sufficienti; senza però distribuirne ad Armaiolo, che del resto non risente la necessità di Rapolano.

L'abitato di Serre, con un piccolo lavoro, potrà fornirsi meglio di acqua dalla fonte che ora sopperisce ai bisogni. La sorgente scaturisce al contatto del Titonico e gli schisti del Liassico superiore; ma v'ha una grande dispersione, come lo dimostra l'umidità circostante. Ciò dipende dal fatto che la polla non è allacciata dalla roccia viva, ma dai detriti di falda. Laonde una opportuna ricerca ed un più accurato allacciamento non solo daranno maggior copia di acqua, ma potranno innalzare altresì la quota della polla. Ciò faciliterebbe la costruzione di una condottura che potrebbe portare l'acqua proprio sotto il paese, con un dislivello di appena m. 30.

P. B.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

pervenute all'Accademia prima del 5 settembre 1897.

Fisica. — *Se i raggi X esistano già nel fascio catodico che li produce.* Nota del Corrispondente A. Ròiti.

I.

Al quesito posto in capo a questa Nota i più rispondono che no; ma vi sono delle eccezioni, e però non è ozioso togliere di mezzo ogni dubbio.

I raggi X si distinguono dai raggi catodici perchè non sono deviati dalle calamite e perchè hanno un potere penetrante maggiore; ma la distinzione non è recisa perchè, come vi sono dei catodici più o meno deviabili, così vi sono degli X più o meno penetranti nelle varie sostanze, ed al limite, se non si può ancora ammettere, non si può nemmeno escludere con sicurezza l'esistenza di raggi catodici indeformabili, nè di raggi X alquanto pieghevoli in campi magnetici intensissimi, e d'altro canto se i varî mezzi materiali sono torbidi pei raggi catodici, non sono limpidi perfettamente pei raggi X.

In questo stato di cose è permesso di sostenere di fronte agl' inglesi, i quali con ottime ragioni difendono ancora il concetto della materia radiante di Crookes, che le due specie di raggi non sieno essenzialmente diverse, ma che per gradi si passi dall'una all'altra. E lo stesso Röntgen nella sua terza comunicazione (1) si mostra proclive ad ammetterlo.

Ma da ciò all'asserire che i raggi X derivino dai raggi catodici per semplice sottrazione, ci corre.

(1) Sitzungsberichte der Akademie zu Berlin, vom 13. Mai 1897, XXVI, pag. 576.

Fra i varî tentativi di giustificare siffatta asserzione devo citare i nostrali (1); m'astengo però di analizzarli punto per punto giacchè non voglio che il presente scritto acquisti nemmeno la parvenza di polemica. D'altronde basterà un poco di buona volontà a confutarli se si ponga mente alle seguenti circostanze.

1°. Se ci si accinge a determinare la dispersione osservando le variazioni di potenziale che presenta un conduttore posto in un tubo di scarica, soggetto o no ad azioni magnetiche, torna impossibile stabilire d'onde provenga e qual via segua l'azione dispersiva poichè la distribuzione e le fluttuazioni della elettricità per entro il tubo non sono ancora bene assegnabili (2), e perchè il fenomeno si complica essendo ionizzato il gas residuo, come è stato provato da J. J. Thomson.

2°. Ogni punto d'un corpo colpito dai raggi catodici diventa punto d'emanazione di raggi X che vanno in tutte le direzioni tanto nel tubo quanto nel corpo colpito fino a profondità rilevanti, e quindi possono attraversarlo ed uscire all'esterno. Dunque per sostenere la tesi che i raggi X esistano già nel fascio catodico, è forza dire che essi, incontrando un corpo, non vanno dritti, ma si diffondono in tutte le direzioni.

3°. Se non che le impressioni fotografiche esterne al tubo e le ombre rivelate dagli schermi fluorescenti, si spostano e si modificano in corrispondenza alle deviazioni dei raggi catodici interni: e quindi non si può negare che anche i punti colpiti dai raggi deviati diventino luogo d'emanazione di raggi X non deviabili, e sarebbe assurdo ritenere che questi si trovassero già nel fascio che li ha suscitati.

4°. Per ultima difesa della tesi bisogna dunque affacciare che, se non tutti, buona parte dei raggi X erano contenuti nel fascio catodico, e precisamente la parte che non obbedisce all'azione magnetica.

Più sotto riferirò alcune esperienze le quali dimostrano invece che, se se per avventura entrano a formare il fascio catodico dei raggi indeformabili, essi hanno intensità incomparabilmente minore dei raggi X uscenti dal medesimo tubo.

5°. Per conseguenza non resta altra interpretazione che quella secondo la quale i raggi catodici si trasformino battendo sugli ostacoli, analogamente a quanto accade nei comuni fenomeni di calorescenza o di fluorescenza dovuti ai varî raggi dello spettro solare.

(1) A. Battelli, N. Cimento, ser. 4ª, t. III, pag. 193 e t. V, pag. 386; A. Battelli ed A. Garbasso, id. id., t. III, pag. 289; t. IV, pag. 129; t. VI, pag. 5.

(2) Ed infatti, per poco che si mutino le condizioni dell'esperienze, si può arrivare a risultati contraddittorî. Per esempio Battelli e Garbasso (N. Cimento, t. IV, pag. 129 e t. VI, pag. 5) trovano che i raggi catodici adducono sopra un conduttore isolato una carica positiva (nell'ultima Nota si legge *negativa* per errore di stampa), e prima di loro Perrin (Compt. Rend., t. CXXI pag. 792) l'aveva trovata negativa.

6°. Dal canto loro i raggi catodici propriamente detti, quelli cioè deviabili per azione magnetica, si riflettono e si trasmettono attraverso a sottili strati, passando nel vuoto o nell'aria con tutte le loro proprietà caratteristiche. Ce lo ha insegnato il Lenard, e lo confermano le recenti esperienze di fotografie prese nell'interno dei tubi, le quali in ultima analisi, se l'involucro della pellicola impressionabile è sottilissimo, non sono che la ripetizione sotto altra forma di quelle ormai classiche del Lenard medesimo.

7°. È naturale che non si sia riscontrata la regolarità nella riflessione dei raggi catodici, in primo luogo perchè generalmente non si sono adoperate delle superficie abbastanza piane e terse, in secondo luogo perchè anche gli specchi otticamente perfetti si dimostrano rugosi per questi raggi. Nè so capire come si possa asseverare che non seguono le leggi della diffusione tanto varie e non ancora stabilite a pieno; quindi fino a prova contraria converrà ritenere che essi si diffondano.

8°. L'emissione dei raggi X non è confinata alla superficie dell'ostacolo colpito, ma avviene entro uno strato di grossezza sensibile: e ciò deriva (1) come conseguenza dal fatto che essa non segue la legge del coseno, ma è costante in tutte le direzioni. E però, come posero in evidenza l'Hertz ed il Lenard, gli strati sottilissimi sono trasparenti pei raggi catodici, che vi si trasformano in piccola parte; ma aumentandone la grossezza, diminuisce fino a zero l'intensità dei raggi trasmessi, mentre in cambio l'intensità dei raggi X emanati da quegli strati va aumentando fino ad un massimo, così che le fotografie prese nell'interno dei tubi su pellicole protette da involucro non tanto sottile saranno dovute piuttosto agli X che ai catodici.

9°. Il Lenard aveva certamente sotto mano i raggi segnalati poi dal Röntgen, e gli sfuggirono forse perchè lo schermo al chetone sul quale faceva le osservazioni, se è fluorescente sotto l'azione dei raggi catodici, non è tale sotto quella dei raggi X (2), ma più probabilmente perchè le sue finestre di foglia d'alluminio erano troppo sottili per emettere raggi X di sufficiente intensità, e per ciò sotto l'azione della calamita gli apparivano più o meno deviati tutti i raggi che per quelle finestre uscivano dal tubo.

10°. Inventati i tubi così detti *focus*, nei quali fa da anticatodo una lastrina di platino inclinata a 45°, si ottennero con essi delle fotografie a a contorni così netti da indicare che il luogo d'emanazione dei raggi X fosse ristretto ai punti del platino colpiti dal fascio catodico. Ma si notò ben presto che sotto la scarica tutta la parete davanti alla lastrina splende di luce fluorescente, mentre la parte posteriore rimane quasi oscura, a meno che alla lastrina di platino non sia sostituita una foglia. Ed un oggetto collocato entro il tubo davanti alla lamina anticatodica dà un'ombra tanto sulla parete quanto

(1) Ch.-Ed. Guillaume, *Sur l'emission des rayons X*. Compt. Rend., t. CXXIII, pag. 450.

(2) J. Precht, Wied. Ann. Bd., LXI, pag. 345.

sopra uno schermo fluorescente esterno: la prima ombra si sposta per effetto dell'azione magnetica, la seconda no (1).

È dunque indubitato che partono dal platino anticatodico, oltre i raggi X, anche dei raggi di diversa specie, i quali furono chiamati raggi *interni*, e si ritennero diversi dai raggi catodici perchè si disse che non fossero atti a produrre i raggi X e che non provenissero dal fascio incidente nè per riflessione regolare nè per diffusione.

11°. Bisogna riflettere però che le fotografie del tubo, prese colla camera oscura senza obbiettivo, rivelano che dei raggi X, sebbene deboli, partono anche dalla superficie del vetro resa fluorescente dai così detti raggi interni: ed ho già indicato più sopra come la non osservanza della legge della riflessione non sembri ragione sufficiente per distinguere questi raggi dai raggi catodici propriamente detti. E si tenga presente che, mentre i raggi catodici destano una forte fluorescenza nel vetro, mi sono assicurato che nel vetro i raggi X la destano debolissima anche se provenienti da un anticatodo di alluminio che serva da parete divisoria, talchè pel vetro non siano già passati.

II.

Ecco le promesse esperienze che, secondo me, basterebbero da sole ad escludere che i raggi X derivino dal fascio catodico per semplice sottrazione.

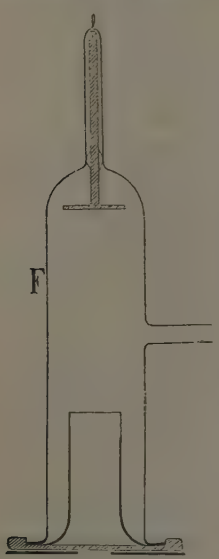


Fig. 1.

Il tubo, rappresentato dalla fig. 1 ad $^1/_2$ del vero, conteneva il solito catodo d'alluminio ed era chiuso da un piatto pure d'alluminio premuto a smeriglio contro l'orlo di vetro. Al piatto era addossato un diaframma di piombo con foro di 1 cm. di diametro, così che arrivavano all'attinometro (2) solamente i raggi centrali emanati dal piatto, che faceva da anticatodo e da anodo: e l'altra faccia dell'attinometro, protetta da vetri di cobalto, riceveva la luce da una lampadina incandescente.

Avvicinando al tubo, fra catodo e anticatodo, una calamita permanente, il fascio catodico veniva diretto sulla parete laterale, e nella regione F si distinguevano benissimo i massimi ed i minimi di fluorescenza segnalati dal Birkenland (3).

Insieme colla deviazione del fascio interno si osservava un notevole affievolimento sulla faccia dell'attinometro cosparsa di platinocianuro potassico e rivolta al centro del piatto anticatodico. Con rarefazione moderata, quella faccia da prima brillantissima,

(1) S. Thompson, *The Electrician*, 8 gennaio 1897.
(2) L'Elettricista, anno V, pag. 197.
(3) *Sur un spectre des rayons cathodiques*. Compt. Rend., t. CXXIII, pag. 492.

diventava perfettamente oscura; però con rarefazioni spinte, presentava ancora $^4/_{100}$ dello splendore primitivo denotando che dall'anticatodo, malgrado la deviazione, partivano dei raggi X. Ma questo piccolo resto poteva essere suscitato, per così dire, di seconda intenzione dai raggi catodici riflessi sulla parete laterale F.

Per chiarire questo dubbio, introdussi nel tubo una canna di piombo appoggiata contro il fondo d'alluminio, com'è indicato nella figura: e con siffatto riparo lo splendore fu ridotto talmente che anche a rarefazioni estreme non bastava più la scala per trovare la posizione in cui la lampadina lo riproducesse uguale sulla seconda faccia dell'attinometro. Era certo ridotto per l'azione della calamita a meno di $^1/_{1000}$.

Sostituendo poi alla calamita permanente un elettromagnete e separandolo opportunamente dal tubo mediante lastre d'ebanite per impedire che con quell'estrema rarefazione la scarica avvenisse all'esterno, si osservava ad ogni eccitazione dell'elettromagnete il passaggio repentino da un vivissimo splendore dell'attinometro al buio pesto!

Il rocchetto, attivato da un interruttore a mercurio quale fu suggerito da C. Margot (1), dava più che 15 cm. di scintilla fra palline di 2 cm. di diametro, e la corrente magnetizzante dell'elettromagnete era meno di mezzo ampère.

Così rimane dimostrato che probabilmente non esistono raggi catodici indeformabili o, se esistono, non sono trasformabili in raggi X.

III.

In appendice a questa Nota rammenterò una mia vecchia esperienza (2), la quale dimostra, sebbene ora sia superfluo, che i raggi X non si possono considerare come raggi catodici semplicemente diffusi. Due tubi della forma rappresentata nella fig. 1, fra loro uguali in tutto meno che uno aveva il piatto d'alluminio e l'altro di rame, erano applicati insieme alla tromba ed affidati in derivazione ad un rocchetto di Ruhmkorff. Posta davanti al piatto d'alluminio una lastra di rame, e davanti a quello di rame una lastra d'alluminio in maniera che i raggi X emanati dai due tubi dovessero attraversare grossezze uguali dei due metalli, trovai notevolmente maggiore il potere emissivo del secondo tubo.

Siccome il prof. Battelli (3) è giunto ad un risultato diverso trovando che vetro, alluminio e magnesio, cimentati in modo consimile, hanno lo stesso potere emissivo, così mi è sorto il dubbio che l'uguaglianza dei tubi fosse più apparente che reale, giacchè basta la minima traccia di gas occluso nei metalli o aderente alle pareti per modificarne profondamente lo stato di regime: ed ho ripetuto quell'esperienza servendomi d'un tubo unico.

(1) *Nouveaux sistèmes d'interrupteurs rapides.* Archives de Genève, t. III, n. 6, 1897.
(2) Rend. della R. Acc. dei Lincei, vol. VI, pag. 355. Esperienza del 26 agosto 1896.
(3) N. Cimento ser. 4ª, vol V, maggio 1897. Esperienza 15ª.

Ho coperto il piatto d'alluminio, per metà internamente e per l'altra metà esternamente, con due pezzi d'una medesima lamina di magnesio, avendo cura di fissare quello interno, che altrimenti sotto la scarica provava dei sussulti tali da farlo capovolgere. Il piatto serviva da anodo, era in comunicazione col suolo ed era protetto esternamente da una lastra di piombo con foro al centro.

Applicato contro di essa un criptoscopio, non mi fu dato infatti di osservare differenza di splendore al di qua e al di là del diametro di separazione. Ciò non prova nulla se si pensa che, col catodo concavo, la regione colpita dai raggi catodici dev'essere limitatissima. Ma limitatissima la trovai pure usando di un catodo convesso, a motivo dell'azione elettrostatica che esercita la parete cilindrica sul fascio, che altrimenti sarebbe divergente.

Un'illuminazione abbastanza uniforme sopra una regione estesa potei ottenerla col tubo della fig. 2 nel quale aveva posto un catodo leggiermente

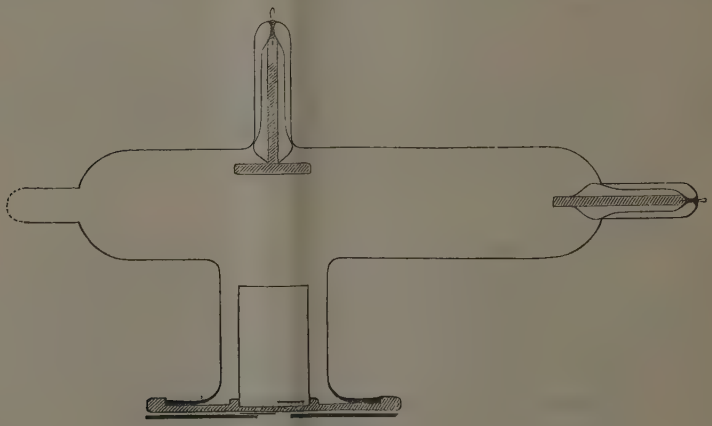


Fig. 2.

convesso ed aveva fissato al piatto una canna d'alluminio: e con esso, tenendo in comunicazione il piatto anodico coll'elettrodo filiforme d'alluminio e col suolo, potei accertarmi che la metà internamente scoperta ed esternamente coperta di magnesio, rendeva più luminoso il platinocianuro baritico del criptoscopio che non l'altra metà.

Quindi si può sostenere che l'alluminio ha maggior potere emissivo che non il magnesio.

Mi venne poi la voglia di confrontare in questo modo due a due anche altri metalli coprendo internamente il piatto d'alluminio per metà col metallo A e per l'altra metà col metallo B, e ponendo esternamente B di fronte ad A, ed A di fronte a B.

Nella seguente tabella sono ordinati i varî metalli a seconda del potere emissivo crescente. Nella prima colonna sono registrate le grossezze delle lamine adoperate, nella terza e nella quarta le densità ed i pesi atomici.

mm. 0,24	Magnesio	1,74	24,38
1,72	Alluminio	2,67	27,1
0,17	Ferro	7,79	56
0,10	Rame	8,95	63
0,10	Zinco	6,92	65,4
0,15	Stagno *	7,29	118,1
0,10	Argento	10,47	107,94
0,13	Cadmio	8,67	112
0,012	Platino	21,3	194,3
0,06	Piombo	11,37	206,9

Si vede che il potere emissivo pei raggi X non è determinato dalla densità nè dal volume atomico, ma che, toltone lo stagno il quale fa eccezione forse perchè stagno commerciale e quindi impuro, cresce regolarmente insieme col peso atomico.

Qualora questa legge fosse generale, avrebbe una portata teorica non piccola. Ma intanto mi accontento di rilevare che ci dovrebb'essere vantaggio, se non fa ostacolo la facile fusibilità del piombo, ad usare questo metallo invece del platino come anticatodo nei tubi di Röntgen. Il piombo laminato sull'alluminio dovrebbe corrispondere meglio, e lo proverò.

Ringrazio il dott. F. Chiavasso che mi ha assistito in queste esperienze.

(*Aggiunta nel rivedere le bozze*). — Mentre lo stagno * risultò compreso fra lo zinco e l'argento, lo stagno dato per puro dal Merck di Darmstadt, e ridotto in lamina di mm. 0,11, mostra un potere emissivo notevolmente maggiore, e maggiore di quello del cadmio.

Dunque si può enunciare la legge che *i metalli di maggior peso atomico emettono raggi X più intensi.*

Fisica. — *Sul fattore smagnetizzante nei fasci e nei cilindri di ferro.* Nota di M. Ascoli, presentata dal Socio Blaserna.

In una serie di precedenti lavori, dei quali alcuni furono presentati a quest'Accademia (1), per istudiare la distribuzione del magnetismo nell'interno dei corpi cilindrici ho fatto uso di fasci di fili di ferro; non ho mancato di provare con diversi argomenti, esplicitamente dichiarati nelle dette pubblicazioni, che le differenze tra il modo di comportarsi dei cilindri e dei fasci, non sono tali da influire sensibilmente sui risultati di quelle ricerche, i quali si possono quindi estendere anche ai cilindri massicci, rigorosamente in via qualitativa e con grandissima approssimazione in via quantitativa. E ciò è conforme ad alcuni miei precedenti studi (2) che mi hanno condotto a

(1) Rendiconti, vol. III, 1° sem., pag. 176, 279, 314, 377 e III, 2° sem., pag. 157, 190.
(2) L'Elettricista, vol. II.

concludere che tra fasci e cilindri la differenza equivale ad una piccola diminuzione di permeabilità dei primi rispetto ai secondi.

Non sarà tuttavia privo di interesse un nuovo confronto diretto tra fasci e cilindri, che porta a conclusioni tanto recise da persuadere chiunque ancora dubitasse sulla validità delle mie deduzioni (1).

I dati che servono a questo confronto furono già per tutt'altro scopo pubblicati in altro lavoro (2). Qui trascriverò quelli che interessano la presente questione. Ho eseguito due serie di esperienze, l'una su cilindri massicci, l'altra su fasci di fili di diverse lunghezze; a partire dalla lunghezza massima, le altre si ottenevano tagliando due pezzi uguali ai due estremi, in modo che nelle misure fatte al galvanometro balistico l'elica indotta rimaneva sempre collocata intorno al medesimo materiale. Così si eliminava qualunque effetto della eterogeneità. Il fascio era composto di 19 fili di ferro del diametro di cm. 0,1 ciascuno, il diametro di un cilindro compatto di ugual sezione è quindi $\sqrt{19} \cdot 0{,}1 = 0{,}436$. Il cilindro compatto aveva il diametro di cm. 0,600.

Nelle seguenti tabelle sono raccolti i valori (i) della corrente magnetizzante in ampère e quelli del flusso (Φ) indotto in millimetri della scala del galvanometro balistico per ogni lunghezza esaminata. l esprime la lunghezza in centimetri, λ in diametri.

Tabella I.

Fasci di 19 fili.

$l = \infty$ $\lambda = \infty$		$l = 30$ $\lambda = 68{,}2$		$l = 18$ $\lambda = 40{,}8$	
i	Φ_0	i	Φ_1	i	Φ_2
0,031	36	0,0308	29	0,0310	22
0,062	143	0,0779	78	0,0610	50
0,119	826	0,1176	253	0,1220	129
0,246	1984	0,243	717	0,228	315
0,398	2269	0,351	1106	0,400	619
0,640	2360	0,452	1473	0,653	1052
0,800	2460	0,630	1995	0,930	1512
0,905	2481	0,858	2340	1,227	1914
1,055	2513	1,145	2473	1,452	2282
1,260	2544	1,600	2556	1,900	2491
1,600	2587			2,800	2741
				3,724	2899
				4,760	2997

(1) V. Grotrian, Wied. Ann. 1895.

(2) V. Nuovo Cimento, serie 4ª, vol. III.

Tabella I (*seguito*).

$l = 10$	$\lambda = 22{,}7$	$l = 6$	$\lambda = 13{,}6$	$l = 4$	$\lambda = 9{,}1$
i	Φ_3	i	Φ_4	i	Φ_5
0,0610	27	0,1237	32	0,222	35
0,1237	61	0,230	62	0,390	62
0,228	125	0,405	115	0,640	105
0,397	255	0,639	197	0,880	152
0,642	425	0,900	282	1,150	198
0,873	579	1,160	356	1,410	243
1,130	762	1,440	452	1,700	291
1,446	975	1,805	580	1,995	375
1,805	1243	1,900	628	3,360	642
1,900	1399	2,660	900	4,760	902
2,576	1859	3,780	1269	6,32	1171
3,780	2456	4,760	1587	7,90	1544
4,760	2678	6,32	2125	13,91	2577
5,86	2799	7,11	2368		
6,84	2873	7,90	2606		
		9,01	2784		
		9,69	2789		

Tabella II.

Cilindri.

$l = \infty$	$\lambda = \infty$	$l = 49{,}8$	$\lambda = 83{,}0$	$l = 30$	$\lambda = 50$
i	Φ_0	i	Φ_1	i	Φ_2
0,030	57	0,030	57	0,030	42
0,045	188	0,060	188	0,060	116
0,057	537	0,100	537	0,100	259
0,130	3559	0,400	3559	0,400	1693
0,450	4992	0,700	4992	0,700	3150
0,567	5271	1,000	5271	1,000	4415
1,160	5388	1,300	5388	1,300	5218
1,468	5467	1,600	5465	1,600	5329
1,956	5579	1,995	5576	1,995	5549
3,360	5816	3,360	5810	3,360	5832
4,760	5995	4,760	5987	4,760	6031
6,32	6161	6,32	6149	6,32	6243
				7,90	6391

Tabella II (*seguito*).

$l = 10$ $\lambda = 16{,}7$		$l = 6$ $\lambda = 10$		$l = 4$ $\lambda = 6{,}7$	
i	Φ_2	i	Φ_4	i	Φ_5
0,030	16	0,030	9	0,060	10
0,060	34	0,060	18	0,100	18
0,100	61	0,100	31	0,400	76
0,400	284	0,400	134	0,700	134
0,700	531	0,700	252	1,000	192
1,000	781	1,000	361	1,300	257
1,300	1014	1,300	464	1,600	313
1,600	1240	1,600	571	3,04	671
1,995	1680	1,995	785	4,76	1061
3,360	2863	3,360	1334	6,61	1480
4,760	3983	4,760	1876	9,68	2184
6,32	5215	7,90	3147	13,91	3048
7,90	5735	10,89	4302		
9,30	6023	14,57	5516		

Coi dati delle due tabelle I e II si sono costruite separatamente due serie di curve colle ascisse i e le ordinate Φ; le ordinate Φ_0 danno la linea *normale* del corpo. Da questi dati si dedussero le ascisse che nelle diverse curve corrispondono ad una medesima ordinata.

Le differenze tra queste ascisse e la prima di esse ($\lambda = \infty$) rappresentano le forze smagnetizzanti. Queste sono esprimibili mediante il prodotto NI di un *fattore smagnetizzante* N per l'intensità I della magnetizzazione. I numeri Φ si possono ritenere con grande approssimazione proporzionali a quest'ultima. Onde dividendo per Φ le dette differenze, si otterranno numeri proporzionali ad N. Li indicheremo con n. I loro valori sono raccolti nelle seguenti tabelle:

Tabella III. *Fasci.*

Φ	$\lambda = 68{,}2$	$\lambda = 40{,}8$	$\lambda = 22{,}7$	$\lambda = 13{,}6$	$\lambda = 9{,}1$
	n_1	n_2	n_3	n_4	n_5
600	0,00013	0,00047	0,00128	0,00277	0,00517
800	14	44	129	281	521
1000	14	43	129	281	520
1200	16	43	129	283	520
1400	16	46	129	283	519
1600	16	46	129	283	521
1800	17	48	130	284	519
2000	15	55	130	283	520
Medie . .	0,00015	0.00047	0,00129	0,00282	0,00520

Tabella IV.

Cilindri.

Φ	$\lambda = 83{,}0$	$\lambda = 50{,}0$	$\lambda = 16{,}7$	$\lambda = 10{,}0$	$\lambda = 6{,}7$
	n_1	n_2	n_3	n_4	n_5
400	0,000075	0,000175	0,00120	0,00245	0,00470
800	75	185	120	255	435
1200	75	190	130	245	450
1600	75	190	120	245	450
2000	75	190	115	245	445
2400	70	190	115	245	440
2800	75	190	115	250	450
3200	80	190	115	250	
3600	80	175	115	250	
4000	70	180	115	250	
4200	70	170	120	245	
Medie . .	0,000075	0,000184	0,00118	0,00247	0,00443

Come si vede la concordanza dei rapporti n per ciascuna lunghezza è molto soddisfacente.

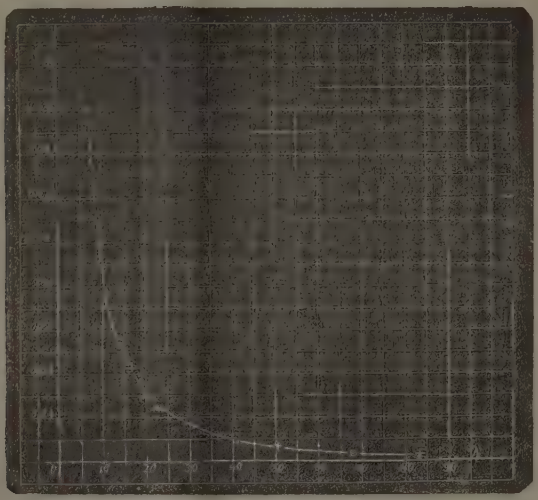
Riduciamo i valori medi delle tabelle III e IV in misura assoluta c. g. s. Le intensità espresse in ampère si riducono in unità c. g. s. di forza magnetizzante applicata col fattore 19,16 (1). Per ottenere l'induzione magnetica in misura c. g. s. si deve moltiplicare la deviazione per 6,351 nel caso dei fasci e per 3,344 in quello dei cilindri. Dividendo poi per 4π si ha, con grande approssimazione, l'intensità I. Con queste riduzioni otteniamo:

Fasci		*Cilindri*	
λ	N	λ	N
68,2	0,0057	83,0	0,0056
40,8	0,0178	50,0	0,0132
22,7	0,0489	16,7	0,0850
13,6	0,1067	10,0	0,1771
9,1	0,1981	6.7	0,3190

Nella figura ho preso per ascisse i valori di λ relativi sia ai fasci che ai cilindri, per ordinate i corrispondenti valori di N. I punti segnati con piccole croci si riferiscono ai fasci, quelli segnati con circoletti ai cilindri; risulta, con un'evidenza anche maggiore di quella che si potesse sperare, che tutti quei punti stanno sulla medesima linea, cioè che non vi è, sotto questo punto di vista, alcuna differenza tra fasci e cilindri massicci. I valori se-

(1) V. la mia citata Memoria, N. C., 1896.

gnati con grossi punti sono quelli che il Dubois (1) dedusse dalle esperienze di Ewing; essi non si allontanano molto dalla mia linea e ne seguono l'iden-



tico andamento. Le differenze probabilmente dipendono dalla insufficiente precisione nella riduzione in misura assoluta sia nelle mie esperienze che in quelle di Ewing, ma non ne viene menomamente modificata la nostra conclusione.

Questa conclusione non è in disaccordo con quella dell'altro studio comparativo da me fatto tra fasci e cilindri e citato in principio di questa Nota, giacchè il fattore smagnetizzante è indipendente dalla qualità del materiale e vi può essere una differenza di permeabilità pur essendo uguali i fattori smagnetizzanti.

Fisica. — *Sulla conduttività elettrica del legno d'abete* (2). Nota del prof. D. Mazzotto, presentata dal Socio A. Naccari.

1° *Introduzione.* Dalle ricerche da me ultimamente pubblicate (3) sugli indici di rifrazione e le costanti dielettriche principali del legno d'abete, risultò concordemente che le dette costanti hanno un valore più elevato quando la forza elettrica vibra parallelamente alle fibre che non quando vibra perpendicolarmente ad esse, e risultò inoltre che i valori di dette costanti, determinati su campioni di legno a quello stato di secchezza che dirò *naturale*,

(1) V. Dubois, Magnetische Kreise, 1894.

(2) Lavoro eseguito nel Gabinetto di Fisica della R. Università di Sassari.

(3) D. Mazzotto, Rend. Acc. Lincei, serie 5ª, vol. VI, pag. 73 e pag. 95.

quello cioè che assumono dopo lunga esposizione all'aria negli ambienti ordinarî, subiscono una rapida e graduale diminuzione quando i campioni stessi vengono sottoposti ad essiccazione artificiale in ambienti ad aria calda a temperatura man mano più elevata.

Ora è da osservare che i casi nei quali le dette costanti presentano valori più elevati, nello stesso legno, sono appunto quelli nei quali la conduttività elettrica del legno è maggiore; infatti dalle esperienze del Villari [1] risulta che i legni, parallelamente alle fibre, presentano una conduttività elettrica considerevolmente maggiore che non perpendicolarmente ad esse; inoltre è ovvio, e risulta dalle esperienze stesse del Villari, che detta conduttività aumenta pure coll'aumentare del grado di umidità dei legni.

D'altra parte la teoria dimostra che, tanto gli indici di rifrazione quanto le costanti di elettriche dei corpi imperfettamente isolanti, presentano, quando vengono misurate coi metodi da noi seguiti, dei valori apparenti che superano tanto più i reali quanto più elevata è la conduttività specifica, e che la stessa relazione di Maxwell $n = \sqrt{K}$ che collega queste costanti, deve modificarsi quando si debba tener conto della conduttività.

Mi sono quindi domandato se la conduttività dei legni da me usati non fosse tale da poter in tutto od in parte giustificare, colle sue variazioni, le differenze fra i valori di n e di $\sqrt{K}$ che risultarono dagli esperimenti, o, in altre parole, mi domandai se eravamo innanzi a differenze reali di dette costanti od a differenze apparenti causate dai differenti gradi di conduttività.

Fui da ciò condotto a determinare teoricamente quale era il grado di conduttività al di sopra del quale la sua influenza sarebbe stata sensibile sui miei risultati entro i limiti di precisione delle mie esperienze, e poi a determinare esperimentalmente la conduttività elettrica dei legni da me usati per vedere se quel grado fosse o no raggiunto.

2° *Effetto della conduttività.* Esaminiamo anzitutto le relazioni teoriche fra le quantità in questione.

La relazione di Maxwell modificata pel caso di corpi imperfettamente isolanti, la riscontrai per la prima volta in una Memoria del Cohn [2] ed è la seguente:

$$K = n^2 - (\sigma\lambda_1 c)^2$$

nella quale K rappresenta la costante dielettrica, n il rapporto fra le lunghezze d'onde λ nell'aria e λ_1 nel dielettrico; σ la conduttività del corpo in misura elettromagnetica e c la velocità della luce.

Il Drude [3] dimostra per la stessa relazione la formula

$$(1) \qquad n = \sqrt{K}\sqrt{\frac{1+\sqrt{1+4S^2}}{2}}$$

[1] E. Villari, N. Cimento, serie 1ª, vol. XXV, 1867.

[2] E. Cohn, Wied. Ann., vol. XLV, pag. 375 (1892)

[3] Drude P., Abhandlung. der K. Sächs. Gesellsch., vol. XXIII, pag. 111 (1896).

in cui $S = \frac{c\sigma\lambda}{K}$ la quale formula si identifica facilmente con quella del Cohn.

Il Drude poi dimostra in altro luogo (1) che fra la costante dielettrica K di un corpo imperfettamente isolante, e la costante dielettrica apparente K_1 dedotta col metodo di Lecher, esiste la relazione:

$$K_1 = K(1 + 4S^2). \tag{2}$$

Da questa formula intanto si vede che la diminuzione di K_1 e di n in seguito all'essiccazione potrebbe spiegarsi colla corrispondente diminuzione della conduttività essendo σ ed S fra loro proporzionali, ed alla stessa causa potrebbe attribuirsi il minor valore che presentano n e K nel senso perpendicolare alle fibre; inoltre essendo per le (1) e (2)

$$\frac{\sqrt{K_1}}{n} = \sqrt{\frac{2(1+4S^2)}{1+\sqrt{1+4S^2}}}$$

e siccome $1 + \sqrt{1+4S^2} > 2$, sarà

$$\frac{\sqrt{K_1}}{n} > \sqrt{1+4S^2} > 1.$$

Da queste formule risulta che se si confronta, come abbiamo fatto noi, $\sqrt{K_1}$ con n si deve trovare, per corpi dotati di conduttività sufficientemente elevata $\sqrt{K_1} > n$, e la differenza $\sqrt{K_1} - n$ aumenterà colla conduttività.

Dalle (1) e (2) $m = \sigma c\lambda$ si ha rispettivamente

$$n^2 = K\frac{1+\sqrt{1+4m^2/K^2}}{2} \qquad K_1 = K\left(1+\frac{4m^2}{K^2}\right)$$

da cui facilmente

$$K = \frac{n^4+m^2}{n^2} \qquad e \qquad K = \frac{K_1 \mp \sqrt{K_1^2 - 16m^2}}{2};$$

uguagliando e risolvendo rispetto ad m^2 si ha

$$m^2 = \frac{n^2}{2}\left(\sqrt{K_1(8n^2+K_1)} - 2n^2 - K_1\right) \tag{3}$$

Questa formula non è priva di interesse, permettendo essa di calcolare la conduttività $\sigma = \frac{m}{c\lambda}$ di una sostanza imperfettamente isolante, noti essendo il suo indice di rifrazione n e la sua costante dielettrica apparente K_1.

(1) P. Drude, Bericht. der K. Säch. Gesellschaft. Seduta 7 dicembre 1896, pag. 26.

Col mezzo delle formule (1) (2) (3) si calcola rispettivamente che la conduttività assoluta σ in unità C. G. S. dovrebbe avere: almeno il valore 9×10^{-13} per produrre una variazione dell' 1 % sul valore di n; almeno il valore $0{,}210 \times 10^{-13}$ per produrre una variazione dell' 1 % sul valore di K; ed almeno il valore $0{,}055 \times 10^{-13}$ per produrre una variazione di 0,01 sulla differenza $\sqrt{K} - n$.

Questi sono i limiti della conduttività raggiunti i quali essa produrrebbe un' influenza sensibile sui risultati delle mie esperienze, potendosi appunto attribuire alle medesime un grado di precisione di circa 1 %.

3° *Misura della conduttività.* Si tratta ora di sapere se la conduttività dei legni da me usati raggiunge o no i detti limiti.

Trattandosi di conoscere la conduttività assoluta, non potei approfittare delle determinazioni del Villari, sopra citate, perchè dirette alla ricerca della conduttività relativa.

I soli autori che, a quanto io sappia, si sono occupati della conduttività specifica assoluta dei legni, sono il Müller (1) ed il Peirce (2).

Il primo, con un metodo non ben precisato, ma che presumibilmente era un metodo galvanometrico di sostituzione coll' uso di forze elettromotrici assai elevate, determinò incidentalmente la conduttività del legno di noce secco, trovando, con due differenti campioni di legno,

$$\sigma = 1892 \times 10^{-20} \quad \text{e} \quad \sigma = 175 \times 10^{-20} \text{ C. G. S.}$$

Il secondo, usando un metodo che dal sunto dei Beiblätter pare fondato sulla misura della differenza di potenziale, avrebbe trovato pel legno di ciliegio secco $\sigma = 16 \times 10^{-20}$ ed in generale una conduttività dal 20 al 50 % maggiore nel senso delle fibre che perpendicolarmente ad esse.

Questi dati riferendosi a legni secchi e di qualità diverse da quelle da me usate, non possono applicarsi al nostro caso; perciò mi accinsi alla misura diretta di σ.

Dirò subito che da queste determinazioni ebbi risultato negativo, nel senso che le conduttività trovate sono di gran lunga inferiori ai limiti pei quali sarebbe sensibile la loro influenza sui valori di n, di K e di $\sqrt{K_1} - n$, e tralascierei di renderne conto se la scarsezza degli studî fatti su questo argomento non rendesse di qualche utilità una breve relazione in proposito.

Il metodo da me seguito si basa sulla misura delle differenze di potenziale alle estremità di una resistenza nota ed a quelle di una lamina di legno, con elettrodi di stagnola, inserite in uno stesso circuito.

(1) E. Müller, Elektrotech. Zeitsch., vol. XIII, pag. 72 (1892).

(2) B. O. Peirce, Wied. Beiblätter, vol. XIX, pag. 510. Estratto dai Proc. of the Americ. Acad., (1894).

L' elettrometro a quadranti era il modello modificato da Guglielmo (1) nel quale i quadranti metallici sono costituiti da lamine di stagnola divise in quattro settori isolati ed incollate superiormente ed inferiormente su di una lastra di vetro da specchi; l' apparato era munito di due aghi, l' uno prospiciente le stagnole superiori, l' altro le inferiori. L' apparato funzionava bene, e più ancora dopochè sostituii come ammorzatore l' olio d' oliva all' acido solforico.

Io metteva un paio di quadranti a terra, l' altro paio in comunicazione con uno dei poli di una pila di 12 piccole coppie Bunsen ad acido cromico di cui l' altro polo era pure a terra; l' ago era messo in comunicazione col punto da esplorare col mezzo del suo filo metallico di sospensione.

Esplorando coll' ago il potenziale dei varî contatti di un reostato a rocchetti inserito nel circuito, si riconobbe che esisteva, con sufficiente approssimazione, la proporzionalità fra le deviazioni dallo zero (ago a terra) ed i potenziali del punto esplorato.

Trattandosi di dover misurare resistenze piuttosto elevate che non si poteano confrontare direttamente col reostato di 10000 ohm a mia disposizione, le confrontai colla resistenza di un lungo tubo capillare ripieno di acqua acidolata con acido solforico ($d = 1{,}825$) all' 1 %, il qual tubo entrava per due fori laterali in due bicchieri di legno paraffinato ripieni dello stesso liquido.

Questo tubo, che chiamerò per brevità « megaohm » avea una lunghezza di 158,2 cm. ed una sezione media (determinata col mercurio) di $3{,}423 \times 10^{-3}$ cm^2. La conduttività specifica del liquido che lo riempiva fu da me determinata direttamente col mezzo di altro tubo lungo 12,00 cm. e di sezione $2{,}384 \times 10^{-2}$ cm.^{2} riempito dello stesso liquido. Tale tubo, confrontato col metodo elettrometrico alla resistenza campione di 10000 ohm, presentò una resistenza di 11600 ohm; da ciò si calcola che il liquido presentava una conduttività specifica di $4{,}35 \times 10^{-11}$ C. G. S. che ben si accorda con quella data dalle tabelle di Landolt e Börnstein per soluzioni di concentrazione analoga. Finalmente dalle dimensioni del tubo megaohm riempito di tal liquido, si dedusse che la sua resistenza era di $1{,}063 \times 10^6$ ohm.

Le lamine di legno (abete III e IV) erano quelle stesse che aveano servito per la determinazione delle costanti dielettriche. Esse erano collocate orizzontalmente l' une sopra l' altre fra due piani rigidi di metallo e separate da cuscinetti di panno avvolti con stagnola, così che, caricando di pesi il piano metallico superiore, si veniva a stabilire una discreta aderenza fra il legno ed altre lamine di stagnola che lo ricoprivano sulle due facce.

Non ostante queste precauzioni si trovò che la resistenza variava sensibilmente al variare del peso premente, e non si ebbero valori costanti che dopo aver ben spalmate di grafite le superficie del legno aderenti alle stagnole e leggermente umettate quest' ultime di glicerina.

Nel circuito della pila (costituita dagli stessi 12 elementi che servivano a caricar l' elettrometro) erano in serie: il tubo megaohm inserito col

(1) Guglielmo G., Rivista Sc. Industr., 1887, pag. 122.

mezzo di due lamine di platino immerse nei suoi due bicchierini estremi e le due lamine di legno, una perpendicolare l'altra parallela alle fibre, alle quali, nelle esperienze coi legni secchi, si aggiunse, per controllo, una terza lamina non essiccata. Stabilendo poi opportunamente delle comunicazioni fra le stagnole, era facile escludere dal circuito l'una o l'altra lamina e così poter a volontà confrontare le lamine fra loro, oppure separatamente od insieme col megaohm.

I potenziali alla superficie delle lamine di legno venivano presi direttamente dalle stagnole con essa a contatto, quelli alle estremità del megaohm erano presi, per evitare la polarizzazione, da due elettrodi di platino isolati immersi nel liquido dei bicchierini terminali. Avea prima pensato, per evitare gli effetti della possibile polarizzazione delle stagnole, di conficcare nel legno due elettrodi isolati e misurare i potenziali di questi, ma avendo trovato, in esperienze preliminari eseguite con cubi di legno, che la resistenza al passaggio fra le stagnole e gli elettrodi era assai piccola, credetti inutile adottare questo sistema che avrebbe introdotto delle complicazioni superflue pel mio caso.

4° *Risultati ed osservazioni.* Esaminando i risultati delle esperienze raccolti nella seguente tabella, vediamo intanto confermato dall'ultima colonna il fatto della maggior conduttività del legno parallelamente alle fibre, e si vede inoltre che il rapporto fra questa conduttività e quella perpendicolar-

Legno usato	Stato di umidità	Dimensioni delle lamine: superficie	Dimensioni delle lamine: spessore	Spostamenti dell'elettrometro fra gli estremi: del megaohm	Spostamenti dell'elettrometro fra gli estremi: della lamina a fibre perpendicolari alla corrente	Spostamenti dell'elettrometro fra gli estremi: della lamina a fibre parallele alla corrente	Resistenza della lamina a fibre: perpendicolari alla corrente	Resistenza della lamina a fibre: parallele alla corrente	Conduttività specifica nella direzione: perpendicolare alle fibre σ	Conduttività specifica nella direzione: parallela alle fibre σ_1	Rapporto $\sigma : \sigma_1$
		cm²	cm	millim. della scala			milioni di ohm		unità C. G. S.		
Abete IV	naturale	497	2,60	178	84	34	0,504	0,193	110×10^{-19}	280×10^{-19}	1:2,5
Abete III	debolmente essiccato	345	0,57	71	231	22	3,46	0,32	$4,74\times10^{-19}$	$50,2\times10^{-19}$	1:10,6
id.	debolmente essiccato	345	0,96	37	262	25	7,5	0,72	$3,71\times10^{-19}$	$38,6\times10^{-19}$	1:10,4
Abete IV	essiccato completamente	497	2,60	non misurabile	285	6,8					1:41.9
id.	essiccato completamente	id.	id.	id.	esclusa	360	superiore a:		inferiore a:		—
id.	essiccato completamente	id.	id.	id.	359	esclusa	4250	106	$0,012\times10^{-19}$	$0,5\times10^{-19}$	—
id.	essiccato completamente	id.	id.	escluso	363	9					1:40,3

mente alle fibre va rendendosi sempre maggiore coll'aumentare del grado di secchezza del legno.

Riguardo alla conduttività specifica assoluta dell'abete, si trovò per valore massimo 280×10^{-19} C.G.S. quando il legno si trova allo stato di secchezza naturale, e che essa scema grandemente col procedere dell'essiccazione del legno.

Riguardo al legno completamente secco, le mie esperienze mi posero in grado di determinare solo il rapporto (1 : 40) della loro conduttività, ma non già il loro valore assoluto, perchè le differenze di deviazione che si aveano nell'elettrometro, dall'una all'altra estremità del megaohm, quando si trovava in circuito anche una sola lamina di legno secco, erano tanto piccole ed incerte da non potervi fare assegnamento pel calcolo.

Per tentare di avere spostamenti più sensibili si avrebbe dovuto rendere per lo meno 50 volte maggiore la resistenza campione, cosa non impossibile, ma certo assai faticosa ed inutile pel mio scopo pel quale bastava la conoscenza della conduttività massima.

Però dalle esperienze stesse si è messi in grado di assegnare il limite superiore della conduttività dei legni secchi indicato nella tabella.

Infatti, dato il grado di stabilità del mio elettrometro, le variazioni della pila, i deboli effetti della polarizzazione ed altre cause d'errore, posso ammettere tuttavia che una differenza di deviazione di 3 divisioni da un estremo all'altro del megaohm mi avrebbe dato di sè indizio sicuro. Si può quindi affermare che i legni secchi da me usati presentavano una resistenza maggiore di quella che corrisponderebbe ad uno spostamento di 3 divisioni nell'elettrometro. Su questa base calcolai la resistenza minima, e quindi la conduttività massima, da attribuirsi alla lamina a fibre parallele alla corrente, e da questi valori potei calcolare quelli dell'altra lamina, essendosi già riconosciuto che la sua resistenza specifica era 40 volte maggiore di quella della prima.

Se confrontiamo ora questi risultati con quelli ottenuti al § 2°, scorgiamo che la conduttività massima 280×10^{-19} trovata pel legno è ancora 200 volte minore della conduttività minima $0{,}55 \times 10^{-13}$ che sarebbe necessaria perchè il suo effetto si rendesse sensibile sulla differenza $\sqrt{K} - n$, mentre ancor maggiore dovrebbe esser la conduttività perchè il suo effetto fosse sensibile sui valori di n e di K.

I risultati da me ottenuti nelle note sopracitate si possono quindi ritenere come non influenzati dalla conduttività. Solo si può dubitare che sia almeno in parte attribuibile alla conduttività il fatto che nelle verificazioni della relazione di Maxwell riuscì $\sqrt{K}$ leggermente superiore ad n, poichè, se anche teoricamente si deduce che abbisognerebbe una conduttività 200 volte maggiore di quella trovata perchè la differenza fra i detti due valori si rendesse sensibile, non conviene dimenticare non esser inverosimile che, all'atto pratico, la conduttività faccia sentire i propri effetti prima del limite indicato dalle formule teoriche. Infatti queste riguardano il caso di corpi aventi uguali conduttività in direzione fra loro parallele, e questo caso non si verifica, specialmente nel legno in direzione delle fibre, le quali costituiscono come un fascio di fili conduttori separati da sostanza molto meno conduttrice.

Osserveremo finalmente che la forte diminuzione subìta dalla costante dielettrica e dall' indice di rifrazione per l' essiccazione, non potendosi, per quanto si è detto, attribuire alla diminuzione di conduttività, dovrà a mio credere attribuirsi alla scomparsa dell' acqua igroscopica che agiva, secondo la legge dei miscugli, in virtù della sua costante dielettrica elevatissima.

5° *Conclusioni.* Dalle misure fatte sulla conduttività dell' abete risulta:

1. La conduttività specifica assoluta nel verso delle fibre fu trovata, pel legno essiccato all' aria ambiente di 280×10^{-19} unità C.G.S. e discende progressivamente al disotto di $0{,}5 \times 10^{-19}$ coll' essiccazione nella stufa a 100°.

2. La conduttività stessa nel senso perpendicolare alle fibre è sempre minore della precedente e diminuisce essa pure coll' essiccazione, ma in rapporto più rapido, così che mentre il rapporto delle due conduttività per legni al grado di secchezza naturale è 2,5, esso diventa 40 per legni essicati completamente a 100°.

3. I valori delle conduttività trovate sono ancora troppo piccoli perchè si possa attribuire alle diminuzioni di dette conduttività sia la diminuzione che subiscono l' indice di rifrazione e la costante dielettrica coll' essiccazione, come il minor valore che queste costanti presentano perpendicolarmente piuttosto che parallelamente alle fibre.

Fisica — *Sulla riproduzione del diamante* [1]. Nota di Q. Majorana presentata dal Socio Blaserna.

Dal giorno in cui si conobbe che il diamante non è altra sostanza che carbonio puro, molti fecero tentativi per la riproduzione di quella gemma. Ma quasi tutti i metodi seguiti non diedero risultati sicuri. Anzi il Moissan ha fatto vedere che le esperienze di J. N. Gannal, Despretz, Lionnet, Hannay, erano state interpretate non giustamente dai loro autori; con esse dunque non è da ritenersi che si possa riprodurre il diamante. Il metodo di Moissan è il solo che permetta di ottenere la trasformazione del carbone, o della grafite, in diamante. Le sue esperienze son troppo note, perchè io ne parli qui; ma ricorderò solo che in sostanza il metodo di Moissan consiste nell' esercitare una forte pressione e un forte riscaldamento su di un pezzo di carbone. Ecco come può spiegarsi che così operando avvenga la suaccennata trasformazione. Le varietà di carbonio amorfo hanno tutte una densità che è inferiore a 2. La grafite invece ha una densità di 2,5; il diamante di 3,5. Ora si sa che un forte riscaldamento genera in un pezzo di carbonio amorfo un rammollimento. Questo fatto noto per le antiche esperienze di Despretz, può essere facilmente dimostrato arroventando, mediante una corrente elettrica di grande intensità, una di quelle verghe di carbone che servono per le lampade ad arco. Quando la verga è portata al bianco ab-

[1] Lavoro eseguito nell' Istituto fisico dell' Università di Roma.

bagliante, può essere piegata se sottoposta ad un piccolo sforzo flettente. Sicchè si deve ammettere che le temperature che si possono ottenere artificialmente, benchè non sieno capaci di liquefare il carbonio, lo pongono in uno stato di plasticità, o di libertà molecolare abbastanza sensibile. Ora non credo che sia troppo ardito ammettere, che appunto in conseguenza di questa plasticità, si possa presumere che una forte pressione esercitata sulla massa possa far passare il carbonio dalla densità di 2 a quella di 3,5, e quindi generare del diamante. La verifica sperimentale di questa previsione è stata data dal Moissan; ma il metodo di questi, benchè ingegnosissimo, lascia il dubbio che il fatto della solubilità del carbonio nel metallo che vien sottoposto a raffreddamento, sia essenziale.

Io mi son proposto quindi di ricercare un metodo più diretto di trasformazione, il quale avesse in comune con quello di Moissan il principio di sottoporre il carbonio da trasformare, ad altissime temperature e pressioni.

Non è facile immaginare un sistema per cui il riscaldamento e la pressione vengano esercitate contemporaneamenre; occorre dunque far precedere il riscaldamento, e indi, prima ancora che la particella di carbonio si sia sensibilmente raffreddata, comprimerla fortemente.

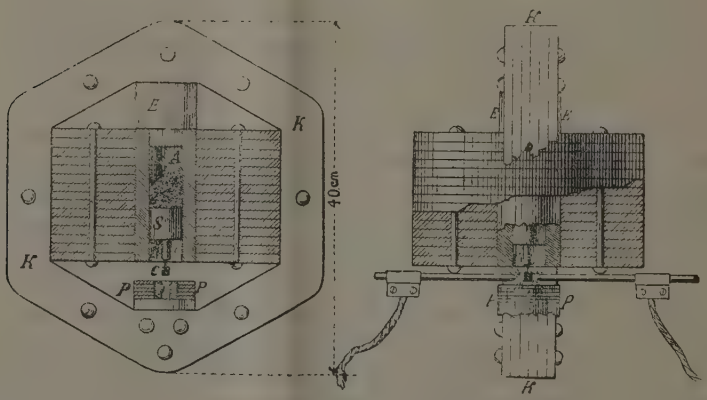


Fig. 1.

La sorgente di calore da me adottata è stata l' arco elettrico; il mezzo di compressione mi è stato fornito da esplodenti.

Senza descrivere varî tentativi infruttuosi, che furono tutti guidati dai principî suesposti, dirò ora brevemente della disposizione adottata.

L' apparecchio di riscaldamento, e successiva compressione è indicato nella fig. 1. Il vano cilindrico A è fornito di uno stantuffo S che può scorrere dalla posizione segnata in figura, verso il basso. La parte superiore di quel vano è fornita di una chiusura ermetica E in ferro.

Questa cavità cilindrica, che costituisce la camera di accensione dell' esplodente è stata ricavata in un pezzo cilindrico di acciaio non temperato che è rinforzato da anelli di ferro posti l' uno sull' altro e dello spessore di un centimetro ciascuno. Questi anelli, in numero di 15, ricavati da lamiere di ferro, sono fissati insieme da bulloni di cui due si scorgono nel disegno. Una staffa esagonale K, costituita anch' essa da lamiere di ferro bullonate insieme, abbraccia tutto il sistema.

Lo stantuffo S porta un' appendice cilindrica di acciaio temperato di un centimetro di diametro, a cui è incastrato un pezzo di carbone C, del peso di 2 grammi circa. Immediatamente al disotto di C, si trova un pezzo metallico fornito di una breve cavità centrale, capace di ricevere il pezzo C, quando lo stantuffo S si abbassa. Anche il pezzo P è fornito di anelli di rinforzo. È dunque scopo delle staffe K di resistere contro gli urti che ricevono il pezzo di chiusura E, e l' altro P.

L' apparecchio è stato calcolato per resistere ad una pressione di circa 5000 atmosfere. Esso in tutte le esperienze eseguite ha funzionato assai bene, senza subire deformazîone alcuna.

Dall' esame della figura risulta che l' appendice di acciaio che porta il carbone C, ha una sezione assai più piccola di quella del cilindro S. Esso deve dunque resistere, quando venga a contrasto col pezzo P, ad uno sforzo unitario ben superiore di quello dello stantuffo S. Quello sforzo, se realmente nelle camere di accensione A si sviluppano 5000 atmosfere, è di circa 50 tonnellate per centimetro quadrato.

Ora, benchè quel pezzo di acciaio venga scelto di ottima qualità, pure un tal carico è veramente esuberante; e tanto più ciò è vero, in quanto che esso deve resistere all' urto dinamico, prodotto dalla breve corsa dello stantuffo S.

Ma è da avvertire che una deformazione dell' appendice dello stantuffo S non ha nessuna conseguenza pericolosa, ed essa in ogni modo non può essere molto grande, perchè buona parte di quell' appendice va ad incastrarsi nella cavità del pezzo P. Noto poi che la bullonatura della staffa K, nella parte sottostante al pezzo P, deve essere fatta con più abbondanza e accuratezza, che in tutto il resto, se si vuole che in quel luogo lavorino realmente tutte e sei le lamiere della staffa.

Il pezzo di carbone C viene riscaldato mediante un doppio arco elettrico, come può scorgersi nella parte di destra della figura; anzi esso forma da conduttore centrale, necessario per la formazione di questi due archi.

Infine l' accensione dell' esplodente nell' interno della camera A si ottiene mediante un filo di platino arroventato da una corrente elettrica e che non è indicato in figura.

Riflettendo alla eccessiva sollecitazione delle varie parti metalliche dell' apparecchio, sono stato indotto ad adottare il tipo di costruzione a pezzi multipli che è stato indicato. Esperienze eseguite con apparecchi for-

mati con pezzi massicci, hanno avuto cattivo risultato, producendo sia la deformazione, sia ancora la rottura o lo scoppio di tutto l' apparecchio.

Dirò ora delle esperienze eseguite. Occorreva procedere anzitutto alla scelta del carbone C. E sarebbe stato desiderabile che esso fosse stato costituito da puro carbone di zuccaro. Ma non sono riuscito almeno per ora ad ottenerlo abbastanza compatto.

Tutti i pezzetti preparati, sottoposti all' azione dell' arco elettrico bruciavano immediatamente. Ho dovuto dunque rassegnarmi ad adoperare dei pezzi di carbone ricavato dai bastoncini che si adoperano per le lampade ad arco. Essi presentano l' inconveniente di possedere delle impurezze; ma ciò non impedisce il buon risultato delle esperienze.

Ho adoperato come esplodente, la polvere da sparo, a grana piuttosto fina, nella quantità di 70 grammi per ogni esperienza. È da avvertire che malgrado che lo stantuffo S e il pezzo di chiusura fossero lavorati a tenuta perfetta sul cilindro A, pure la veemenza di ogni esplosione era tale, che i prodotti gassosi trovavano in parte modo di sfuggire al di fuori della camera di accensione. Con ciò la levigatezza delle pareti del cilindro e dello stantuffo veniva fortemente danneggiato, e per ogni esperienza occorreva riporre al tornio il cilindro A e rinnovare i pezzi S ed E.

Ecco ora come si procedeva. Una corrente di 100 volt e 25 ampére si inviava nei due carboni che si vedono nel disegno di destra; i due archi voltaici che così venivano a formarsi a destra e a sinistra del pezzetto di carbone C, portavano questo alla temperatura di tre o quattromila gradi. Quindici o venti secondi dopo, mentre che gli archi elettrici erano ancora accesi, mediante un contatto elettrico si incendiava la polvere contenuta nella cavità A. Se tutte le parti dell' apparecchio erano in regola, una piccola detonazione dovuta ai gas sfuggenti nell' atmosfera libera accompagnava l' esplosione, e il carbone C, dalla sede dei due archi voltaici, veniva repentinamente spinto e compresso dentro la cavità del pezzo P. Questo pezzo in conseguenza dell' urto si scaldava notevolmente; e spesso avveniva che esso in conseguenza forse della sua cattiva costruzione si rompesse in quattro o cinque parti, le quali con violenza venivano scagliate a parecchi metri dall' apparecchio.

Se l' esperienza era invece proceduta regolarmente, l' appendice del cilindro S restava fortemente incastrato dentro il pezzo P; ed era malagevole smontare l' apparecchio in conseguenza dello sforzo che i pezzi E e P continuavano ad esercitare contro la staffa K, anche dopo che tutto il sistema si fosse raffreddato.

Smontato l' apparecchio era poi, in ogni modo impossibile riacquistare il carbone C senza forare o segare tutto il pezzo P. Procedendo a questa operazione si osserva che l' ammasso carbonioso così ottenuto era più compatto di quello che costituiva il carbone C. Questo dunque aveva dovuto, sotto l' azione dell' urto sgretolarsi in minutissimi frantumi, e questi alla lor volta si erano dovuti saldare nuovamente l' uno sull' altro, in guisa da riempire la parte

bassa della cavità di P. Ma una prova più sicura del diverso stato di agglomerazione del carbone così trattato, si aveva determinandone il peso specifico. Mentre prima dell' esperienza esso aveva una densità di 1,52, dopo ne possedeva una di 2,28 (1). Questa densità è assai vicina a quella grafite. Guardando ad occhio nudo l' aspetto di questo carbonio, si osservava infatti che esso aveva assunto l' aspetto lucente e grasso proprio di certe grafiti, ed esso si sfaldava facilmente secondo piani normali al senso di compressione.

L' aumento di densità subìto da tutta la massa del carbone così compresso, è naturale faccia presumere che, come vi possono essere nel suo interno delle particelle carboniose rimaste non trasformate, e con eguale densità a quella da esse prima possedute, ve ne possano invece essere altre le quali abbiano densità ancora superiore. In altri termini si può presumere che nell' interno di quel pezzetto di carbone compresso vi sieno anche delle particelle di diamante.

Si trattava dunque di separare queste particelle da un miscuglio di carbonio amorfo, grafite ed impurità, che erano contenute prima dell' esperienza.

La tecnica di questa operazione era già stata indicata, come avverte Moissan, da Berthelot sin dal 1870 (2).

Ho dunque proceduto secondo il metodo di Berthelot, modificato dal Moissan, al trattamento del miscuglio ottenuto.

I due grammi di carbonio compresso ottenuti in ciascuna esperienza venivano ridotti in piccoli frantumi; questa operazione era necessaria, se si voleva che i trattamenti successivi non fossero troppo lunghi. Essi venivano trattati ripetutamente con acido cloridrico bollente al fine di eliminare le particelle di ferro che, all' atto della compressione, potevano essere passate dalle pareti dell' apparecchio nella massa carboniosa.

Si trattava indi con aqua regia, e poi con acidi solforico e fluoridrico alternativamente. Queste operazioni avevano per iscopo di distruggere il carbonio amorfo. Successivi trattamenti con clorato di potassa e acido nitrico fumante eliminano il carbonio allo stato di grafite. Infine dopo un ultimo trattamento con acido fluoridrico, e acido solforico bollente, si lavava e si seccava il residuo, Questo, che era del resto per ogni esperienza piccolissimo, era costituito da diverse qualità di carbonio.

Mediante il bromoformio, e il joduro di metilene che hanno per densità il primo 2,9, e il secondo 3,3 si separano da esso delle particelle pesanti che si esaminavano al microscopio. Esse erano costituite in gran parte da particelle nere opache alla luce, ma possedenti dei punti o faccette che riflettevano la luce in modo assai marcato. Fra le particelle opache accade talvolta di scorgerne qualcuna trasparente, e che sembrava possedere

(1) Queste cifre si riferiscono ad una delle esperienze eseguite.

(2) Berthelot, *Recherches sur les états du Carbone*. Annales de Chimie et de Physique, IV ser., vol. 19, p. 392.

un forte potere rifrangente. Inoltre guardate con luce polarizzata, esse si presentavano come particelle assolutamente isotrope.

Se si pone una piccola parte di quella polvere sopra una lamina di rame e vi si strofina sopra una faccia ben lavorata di rubino, in senso normale alle linee di polimento, è facile osservare mediante una lente di ingrandimento che quella pietra resta graffiata.

Fra le particelle opache ne ho scorto taluna che presenta degli spigoli a simiglianza di un cristallo cubico. Essa è indicata nella fig. 2. Qualche altra presenta invece una forma mammellonare, fig. 3.

Le fig. 4 e 5 indicano due cristalli trasparenti rinvenuti in mezzo alle altre particelle opache.

La inattaccabilità agli acidi, la densità, la durezza, la struttura cristallina delle particelle esaminate, sono proprietà del vero diamante, sia esso trasparente o nero.

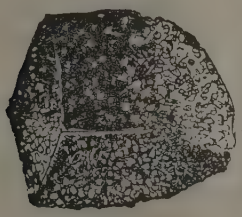


Fig. 2.

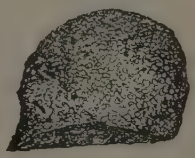


Fig. 3.

Fig. 4.

Fig. 5.

Scala 300:1

Ma è noto che una delle proprietà più caratteristiche del diamante è quella di bruciare nell' ossigeno ad una temperatura compresa tra 700 e 900 gradi.

Rimaneva dunque, per completare le precedenti ricerche, di assicurarsi che realmente le particelle osservate al microscopio fossero combustibili. Anzi sarebbe stato desiderabile poter pesare i prodotti di combustione, osservando se ad ogni parte di sostanza bruciata corrispondessero realmente 3,666 parti di acido carbonico.

Ma la quantità eccessivamente tenue di cristalli da me ottenuti non mi hanno permesso di procedere a questa verifica, e ho devuto contentarmi di osservare la sparizione di quei cristallini nell' aria libera, quando venivano portati alla temperatura accennata. Ma vi è anche un mezzo per riconoscere che particelle assai piccole sono costituite da diamanti trasparenti. Ed esso consiste nell' osservare il modo con cui avviene la sparizione, quando esse vengano riscaldate. È infatti assai caratteristico il comportamento di un diamante posto su di una lastrina di platino portata al rosso aranciato. Esso comincia ad impiccolirsi, come se sublimasse, e ad intervalli si staccano delle particelle tenuissime che tremolando nell' aria rovente che circonda il cristallo finiscono per sparire. Non credo che esista altra sostanza che esaminata in tal guisa possa confondersi col diamante.

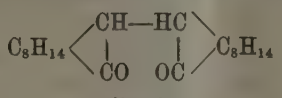
Questo esame si può anche fare su particelle eccessivamente piccole. Occorre allora porre la lamina di platino sotto il campo del microscopio, e porvi sopra il cristallino da bruciare che può anche essere di 1/100 di millimetro. Inviando una corrente elettrica nella lamina, se la particella è diamante comincia ad impiccolirsi tremolando quando la lamina è al color rosso acceso.

Sottoponendo a questo trattamento molte delle particelle di cui ho detto più sopra, sia nere che trasparenti, ho potuto sempre constatare che esse si comportano come il diamante.

È dunque a ritenersi che il mezzo di compressione da me adottato, conduce come quello di Moissan alla trasformazione del carbonio amorfo in grafite o in diamante.

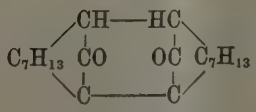
Chimica. — *Azione fisiologica dei cloridrati di dicanfanazina, dicanfanessanazina e canferammina.* Nota di D. Lo Monaco e G. Oddo, presentata dal Socio Luciani.

Uno di noi (1) per l' azione della idrazìna sulle seguenti due sostanze:



dicanfora

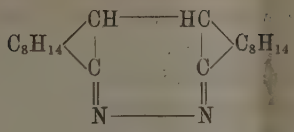
e



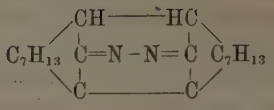
dicanfanessandione

(1) Gazz. Chimica ital., 1997, I, 164 e 172.

ottenne le due basi:



dicanfanazina



dicanfanessanazina

i cui sali, di sapore molto amaro, sono solubilissimi nell'acqua ed abbastanza stabili.

Disponendo di una buona quantità di questi sali, ci sembrò non privo d'interesse studiarne l'azione fisiologica. Nel fare ciò abbiamo voluto ricercare quale relazione esistesse tra il comportamento di queste sostanze e quello della canfora dalla quale esse provengono; o in altri termini, se la loro grandezza molecolare, la sostituzione dell'ossigeno chetonico con l'azoto e la formazione di nuovi nuclei ciclici biazotati, potessero influire e in quale senso nel modificare l'azione fisiologica della canfora.

Era pure nostro intendimento vedere se queste nuove sostanze dotate come sono di proprierà fisiche molto opportune, avessero potuto avere applicazioni terapeutiche.

Esponiamo brevemente le nostre esperienze.

Cloridrato di dicanfanazina e di dicanfanessanazina.

Ricerche sulle rane e sui mammiferi.

Una rana esculenta di gr. 30 circa, alla quale venga nel peritoneo iniettato 1 cc. di soluzione 1 % di cloridrato di dicanfanazina, cade in paralisi dopo appena 6-8 minuti. Si osserva allora perdita dei riflessi generali e del corneale e arresto di respiro. Aperto il torace, il cuore batte regolarmente; le pulsazioni però sono rare (11 in 30″) ma ampie e con sistole vigorosa. Dando dosi di mezzo centigrammo, la paralisi avviene lo stesso dopo una mezz'ora circa, e allora in questo periodo la rana si mostra abbastanza eccitabile e presenta leggiere scosse convulsive. Tanto il muscolo che il nervo sono eccitabili, e nelle rane, con i vasi che vanno agli arti inferiori legati, l'iniezione della sostanza fatta nella regione degli arti anteriori produce paralisi in tutto il corpo. Col cuore scoperto, una rana esculenta con dosi di 0,5 cgr. di cloridrato di dicanfanazina mostra subito una riduzione piuttosto notevole del numero delle pulsazioni cardiache, le quali diventano, come si è già notato, più ampie e con sistole rinforzata. La diminuzione di battiti da 70 va a 40 al minuto, ed è con la dose suddetta duratura; dopo, il cuore si ferma in diastole.

Con l'apparecchio di Williams questi fenomeni vengono confermati. Un cuore che normalmente faceva il seguente tracciato

Fig. 1

dopo l'aggiunta al liquido, in cui il cuore sta immerso, di sei sole goccie della soluzione suddetta, scrive in quest'altro modo:

Fig. 2.

Aggiungendo ancora altra quantità di soluzione il cuore si ferma e rimane ineccitabile agli stimoli meccanici.

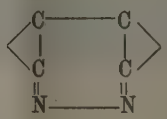
Nei mammiferi l'azione della dicanfanazina è completamente differente da quella osservata nelle rane; però bigogna notare che i cani sono molto più sensibili all'avvelenamento con questa sostanza dei conigli e delle cavie. In una cavia alla quale in più volte si iniettò sotto la cute e nel peritoneo 0,30 gr. di dicanfanazina, si notò un atteggiamento sonnolento. Questo periodo durò parecchie ore, per dare indi luogo ad arresti convulsivi. La cavia il giorno appresso fu trovata morta.

Nei conigli bastano 10 cgr. per provocare forti convulsioni; però essi si rimettono subito e, facendo le iniezioni con intervalli, sopportano dosi abbastanza forti di dicanfanazina. Nei conigli lo stato di sopore che si osserva nelle cavie, non sopravviene. Nel cane il quadro dell'avvelenamento è molto più imponente e rammenta quello della canfora. In un primo periodo con dosi di 50 cgr. si osserva un poco di irrequietezza e una salivazione abbondantissima. Dopo aver ripetuto la dose il cane presenta dei forti accessi epilettiformi. Questi accessi non sono continui, ma tra uno e l'altro corre un lungo intervallo.

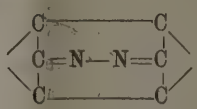
È veramente poi impressionante come i cani avvelenati con questa sostanza danno grida di angoscia e minacciano di soffocare ogni momento. Finiti gli accessi il cane resta abbattuto ed entra in una specie di torpore che dura parecchie ore. Degna di nota è l'azione della dicanfanazina sulla circolazione nei mammiferi (cani). Con iniezioni sottocutanee al di sotto di gr. 0,50 si nota un leggiero aumento di pressione poco duratura, accompagnato da diminuzione nella frequenza delle pulsazioni e da maggiore ampiezza di esse.

L' azione fisiologica della dicanfanessanazina non differisce da quella della dicanfanazina. Essa produce al pari di questa paralisi nei batraci e accessi convulsivi nei mammiferi. Anche il cuore presenta le medesime fasi quando venga influenzato da quest' altra sostanza. L' unica differenza apprezzabile risiede nella dose, inquantochè con la dicanfanessazina bisogna adoperare dosi doppie della dicanfanazina per avere gli effetti su descritti.

Mettendo in rapporto queste due sostanze fra loro in riguardo alla loro formula di costituzione, siamo condotti ad ammettere che per composti di costituzione analoga col crescere del numero dei nuclei diminuisca l' attività fisiologica, fatto che è stato anche constatato studiando comparativamente i composti dei gruppi della benzina, della naftalina e del fenantrene (1). Poichè mentre la dicanfanazina contiene un solo nucleo essaciclico



che la rende paragonabile ad una piridina idrogenata, la dicanfanessanazina presenta un doppio nucleo essaciclico

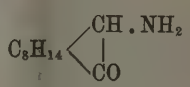


paragonabile a quello che si ammette nella tropanina, che però contiene un solo atomo di azoto ed è completamente idrogenata.

Considerando poi d' altra parte l' azione fisiologica della canfora con quella delle due sostanze da noi studiate, troviamo che esse non differiscono fra loro, se si eccettua che queste ultime sono un poco più attive della canfora dalla quale provengono.

Il gruppo *azinico* quindi se viene a conferire a questi corpi proprietà basiche, non cambia nè modifica le loro proprietà biologiche. Similmente è stato osservato per l' azobenzolo, i sali di diazoniobenzolo e la benzina (2).

A complemento di questo lavoro abbiamo voluto studiare anche l' azione fisiologica dell' amminocanfora

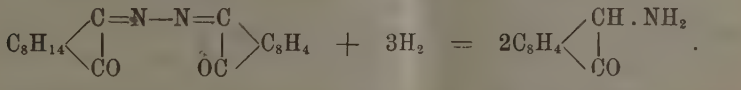


(1) Oddo G., *Relazione fra la costituzione chimica e l' azione fisiologica dei composti della serie aromatica.* Gazz. Chim. ital., 1892, II, pag. 237.

(2) Curci, *L' azione biologica dell' azoto*; *La terapia moderna*, 1891, V, pag. 515.

nella quale l'ossigeno effetonico della canfora è ancora conservato, ma l'azoto è primario. Era anche qui interessante vedere quale influenza sull'azione fisiologica spiegasse il nuovo gruppo amminico.

Questa base fu ottenuta da Claisen e Manasse (1) per riduzione dell'isonitrosocanfora; l'ottenne anche recentemente uno di noi (2) per riduzione della bis-canfanonazina con polvere di zinco e acido acetico:



Una breve notizia sull'azione fisiologica del suo cloridrato è riportata nella Memoria di Claisen e Manasse, i quali affermano che in essa il prof. Filehne ha riscontrato una debolissima azione curarica e rapidamente passeggiera e una diminuzione nella pressione sanguigna.

Più numerose esperienze noi abbiamo eseguito con questa sostanza, e da esse possiamo dedurre che nelle rane essa è meno paralizzante delle altre due sostanze sopra studiate e della canfora stessa. L'azione curarica non è stata da noi potuta confermare, ed ha sul cuore poca influenza; infatti non si rinforza la sistole, nè si osserva una notevole diminuzione dei battiti cardiaci.

Nei mammiferi invece gli accessi convulsivi si sieguono con più brevi intervalli e sono più intensi di quelli osservati con le altre due sostanze. Si nota pure abbondante salivazione anche prima della comparsa degli effetti convulsivi e una grande irrequietezza dell'animale. Le dosi che occorrono per ottenere il quadro dell'avvelenamento sono intermedie fra quelle delle due azine.

L'azione al solito è più energica nel cane che non sia nel coniglio e nella cavia; e la pressione sanguigna, come ha notato il Filehne tende ad abbassarsi.

Anche qui in rapporto alla sostituzione chimica della amminocanfora, possiamo confermare un fatto già da molti provato, che il gruppo NH_2 conferisce sempre al radicale a cui si unisce proprietà eccitanti. Nel nostro caso infatti mentre diminuisce l'azione paralizzante che il gruppo della canfora esercita sulle rane, rinforza l'azione eccitante che si nota nei mammiferi avvelenati con i varî derivati della canfora.

Possiamo quindi concludere che sebbene la canforammina sia una base primaria a molecola semplice, mentre le due azine contengono la molecola doppia dei derivati della dicanfora e l'azoto terziario, pure eccettuate leggiere variazioni il tipo d'azione è uguale per tutte e tre le basi ed è simile a

(1) Ann. d. Chemie, 274, 88.

(2) Oddo G., Gazz. Chim. ital., 1887, fascicolo di luglio.

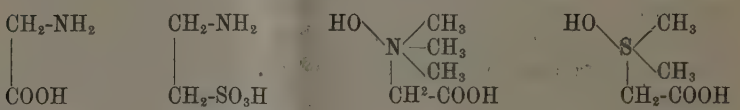
quello della canfora. Esse difatti producono paralisi nelle rane e convulsioni epilettiformi nei conigli e nei cani. L'azione che è duratura nelle rane, è invece passeggiera nei mammiferi i quali dopo parecchi accessi epilettici possono benissimo rimettersi in poco tempo. Lasciando poi da parte l'amminocanfora, noi vediamo che le due azine per la loro azione sulla funzione cardiaca, per la loro solubilità nell'acqua e per la loro possibile rapida introduzione in circolo per la via sottocutanea, possono prestare pronti ed eccellenti servigi alla terapia e in molti casi sostituire con molto vantaggio la canfora, anche avuto riguardo che sono inodori.

Ci proponiamo infatti di continuare questi studî sugli ammalati, per avere così la prova diretta delle eccellenti qualità finora riscontrate nei mammiferi.

Chimica fisica. — *Sopra l'energia di alcune basi a funzione mista.* Nota di G. Carrara e U. Rossi, presentata dal Corrisp. Nasini.

Per basi a funzione mista intendiamo quelle che hanno nella stessa molecola un gruppo a funzione acida e un gruppo a funzione basica, come gli ammido acidi e composti analoghi. Queste sostanze in generale manifestano ora deboli proprietà basiche, ora deboli proprietà acide e qualche volta sono neutre per effetto, si dice, di una salificazione interna che avviene tra il gruppo a funzione acida e quello a funzione basica.

Esempi di questi tipi di sostanze sarebbero:



ac. ammidoacetico o glicocolla — ac. ammidoetilsolforico o taurina — betaina — dimetiltetina

La glicocolla mostra ora un leggero carattere basico con la formazione di un cloridrato per addizione di HCl, ora un leggero carattere acido formando dei sali baritici. Malgrado ciò Erlenmeyer e Sigel (1) credono le spetti la formola chiusa che sotto esporremo. La conducibilità elettrica della glicocolla è piccolissima e tale da ritenerla dovuta all'acqua solvente (per $v = 128$ $\mu_v = 0{,}306$). Ostwald dice che non si può chiamare acido nè ritenerla tale dal suo comportamento (2), il quale sarebbe piuttosto quello di un sale neutro. Più recentemente I. Sakurai (3) confermava questo modo

(1) Liebig's Annalen, CLXXVI, pag. 351.
(2) Journal für prakt. Chem., XXXII, 369; Zeitschr. f. Physikal. Chem., III, 189.
(3) Chem. Central Blatt, 1894, I, 1150.

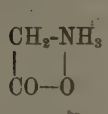
di vedere e riteneva egli pure la glicocolla come un nucleo chiuso ed estendeva questo modo di vedere, come avevano fatto del resto anche Erlenmeyer e Sigel, ad altri ammidoacidi come l'acido asparaginico e l'asparagina. I. Walker (1) appoggiandosi alla conducibilità elettrica di alcuni suoi derivati, come il cloridrato, la fenilglicocolla ecc. e Tilden e Forster (2) alla reazione della glicocolla col cloruro di nitrosile, ritennero avere la glicocolla la formola aperta. I. Sakurai (3) però ritiene non sia stata detta ancora l'ultima parola sopra la conducibilità elettrica dei derivati della glicocolla, perchè questi per addizione d'acqua possono dare la catena aperta. Ci siamo estesi un poco sopra questa sostanza che rappresenta uno dei tipi delle basi a funzione mista delle quali intendiamo occuparci.

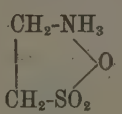
La taurina, contrariamente a quanto fa la glicocolla, non forma sali con gli acidi, ma si comporta come un debole acido essa stessa, formando sali con ossidi metallici. Anche per essa è stata proposta e oramai accettata generalmente la formola chiusa.

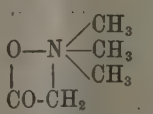
La betaina e la tetina hanno un comportamento neutro perchè se si fa agire sopra i loro cloruri o bromuri l'ossido d'argento, si ottiene una soluzione neutra, e se si lascia questa soluzione spontaneamente nel vuoto sopra l'acido solforico ad evaporare, si ottiene cristallizzato non più l'idrato di queste basi, ma l'anidride.

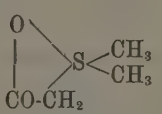
In ultima analisi è lo stesso fenomeno che si ammette succeda nella glicocolla e nella taurina solo che queste derivando dall'ammoniaca, il nucleo chiuso per effetto della salificazione interna può formarsi per semplice addizione senza supporre la formazione intermedia dell'acqua, mentre invece nella betaina e nelle tetine che derivano dagli ammonii o solfonii la salificazione interna non si può immaginare senza supporre una eliminazione di acqua.

Così dunque si vengono ad avere, invece delle basi a funzione mista, dei nuclei chiusi colle formole seguenti:


glicocolla


taurina


betaina

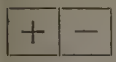

tetina

A conferma di questo modo di vedere abbiamo alcuni fatti, e cioè che il peso molecolare della glicocolla determinato da Curtius (4) e quello delle tetine determinato da uno di noi (5) porta ad ammettere per queste sostanze

(1) Chem. Central Blatt, 1894, I, 1151.
(2) Chem. Central Blatt, 1895, II, 30.
(3) Chem. Central Blatt, 1896, I, 800.
(4) Berichte XXIII, 3041.
(5) G. Carrara, Gazzetta Chimica ital. XXIII, 1° 500.

in soluzione acquosa il peso molecolare semplice. Ciò indica che in queste sostanze non c'è ionizzazione, mentre se si volessero ammettere le formole prime sopra scritte ci sarebbero dei gruppi che, almeno per le tre ultime, dovrebbero dare una apprezzabile dissociazione e perciò un peso molecolare più piccolo di quello trovato.

Dal punto di vista della teoria della dissociazione elettrolitica questo fenomeno di salificazione interna si presentava di un grandissimo interesse. Nel fenomeno della dissociazione degli elettroliti noi ci troviamo di fronte al fatto che la molecola si può, per la carica elettrica, dividere in due parti aventi cariche eguali ed opposte



mentre la molecola di queste sostanze oltre che queste due parti ne contiene una terza neutra

La teoria può fino ad un certo punto prevedere il comportamento di queste interessanti sostanze in soluzione acquosa. Difatti, se prendiamo il caso pratico della betaina, per esempio, che supponiamo allo stato di cloridrato avremo

$$\overset{-}{\boxed{Cl}}\ \boxed{N(CH^3)_3.CH_2COO}\ \overset{+}{\boxed{H}}$$

da una parte il cloro trovandosi unito ad un gruppo elettropositivo tenderà a staccarsi per assumere lo stato di ione e la molecola si dissocierà, come avviene nei cloruri e nei cloridrati di forti basi; dall'altra anche l'idrogeno acido del carbossile tenderà a staccarsi per assumere esso pure lo stato ionico. Cosicchè il residuo centrale si troverà nelle stesse condizioni in cui si trovano il residuo di un acido e di una base, quando sono in presenza nella stessa soluzione formando acqua

$$\overset{+}{Na}\ \overset{-}{\boxed{OH}} + \overset{+}{\boxed{H}}\ \overset{-}{Cl} = HOH + \overset{-}{Cl}\ \overset{+}{Na}$$

cioè un non elettrolite. Nel caso della betaina sarà invece il sale interno o l'anidride quello che si formerà per effetto della reciproca neutralizzazione delle cariche elettriche uguali ed opposte. Eliminato questo termine medio

dall'equilibrio elettrico, l'ionizzazione [1] proseguirà rapidamente e sarà sostenuta dalle cariche elettriche eguali e contrarie del Cl e del H. Il risultato finale sarà la presenza in soluzione acquosa dell'acido cloridrico e dell'anidride.

Se poi supponiamo che per un momento in soluzione acquosa possa formarsi l'idrato di betaina, subito per effetto dell'ionizzazione si formerà acqua e anidride non elettrolite.

Queste le previsioni della teoria le quali darebbero ragione delle formole dedotte dal comportamento chimico di tali sostanze. Queste basi, dal punto di vista della loro energia in relazione col fenomeno della salificazione interna, sono state poco studiate con mezzi chimico-fisici. Senza parlare di alcune fatte incidentalmente e con intendimenti del tutto diversi, accenneremo solo alle determinazioni di conducibilità elettrica fatte da Bredig [2] del cloridrato di betaina. Il Bredig, avendo egli pure esaminato incidentalmente il cloridrato di questa sostanza, fa rilevare in una Nota l'interesse speciale che presentava la sua molecola; di avere cioè insieme una carica negativa e positiva che si neutralizzano mutuamente. Uno di noi [3], descrivendo una nuova serie di composti del selenio, le selenetine, analoghe alle tetine, accennava all'importanza delle due opposte funzioni esistenti sulla molecola e si proponeva un confronto quantitativo.

Col presente lavoro abbiamo impreso appunto a studiare l'energia di qualcuna di queste basi, allo scopo di vedere quanto vi fosse di vero nelle previsioni della teoria, cercando poi, dal confronto con altre nelle quali non si poteva ammettere il fenomeno della salificazione interna, di vedere anche quale influenza questo fatto apportava all'energia della base e se fosse possibile stabilire con metodi chimico-fisici un criterio diagnostico di questa salificazione interna.

Lo studio dell'energia delle basi in generale è stato oggetto di numerose ricerche per parte di molti sperimentatori; rammenteremo i lavori di Warder [4], Reicher [5], Ostwald [6], Will e Bredig [7], Walker [8], Bu-

(1) Il vocabolo ionizzazione lo adopero per indicare la formazione degli ioni secondo la teoria della dissociazione elettrolitica nel senso di Arrhenius, Ostwald, Nernst, e non nel senso usato da Lodge, Fitzgerald, Traube (vedi a questo proposito Berichte, XXV, pag. 2989) contrario ad essa. G. C.

(2) Bredig, Zeitschrift f. Physikal Chem., vol. XIII, pag. 323 (vedi nota).

(3) G. Carrara, Gazzetta chimica ital., XXIV, II, 1894.

(4) Amer. Chem. Journal, III, 5 e Berichte d. D. Chem. Gesell., XIV, pag. 1361, an. 1881.

(5) Liebig's Annalen, CCXXVIII, 257.

(6) Journal f. praktische Chemie, XXXV, 112.

(7) Berichte d. D. Chem. Gesell., XXI, 2777.

(8) Zeitschrift f. physikal. Chem., IV, 319.

gayzki (1), Lellmann e suoi scolari (2), Bredig (3), Walker e Aston (4), Myers (5) ecc.

I metodi adattati nelle determinazioni sono diversi, ma quelli che hanno dato i migliori risultati per le basi deboli, come appare principalmente dai lavori di Ostwald, Walker, Bredig sopra citati, sono la misura della conducibilità elettrica e quella dell'idrolisi dei loro sali valutata per mezzo della catalisi dell'acetato di metile, o la velocità di saponificazione degli eteri con le basi stesse. Quest'ultimo metodo però per le basi molto deboli, come si dimostravano quelle che noi imprendevamo a studiare, non era applicabile.

Ci siamo attenuti perciò ai primi due; abbiamo, cioè, prima determinato la conducibilità elettrica molecolare delle basi e di alcuni loro sali, cloruri e bromuri; usando il solito metodo di Kohlrausch delle correnti alternate e telefono; poi la catalisi dell'acetato di metile per mezzo dei sali di queste basi.

Le sostanze vennero preparate in laboratorio, ad eccezione del cloridrato di betaina che proveniva dalla fabbrica Kahlbaum; tutte vennero analizzate per garanzia della loro purezza. Una vera difficoltà si incontra nella preparazione delle basi dai loro cloruri e bromuri con ossido d'argento umido. Per eliminare le ultime tracce di alogeno occorre sempre un piccolo eccesso di ossido d'argento, il quale si scioglie un poco nella soluzione della base, e se si tenta di precipitarlo con la corrispondente quantità di acido cloridrico, si arriva ad un punto nel quale, forse per la solubilità del cloruro o bromuro d'argento nella base, una piccola quantità di cloro o d'argento permane. In questo caso noi lasciavamo evaporare la soluzione nel vuoto sopra l'acido solforico e il residuo lo riprendevamo con alcool assoluto, allora l'argento restava indisciolto.

Conducibilità elettrica.

Assieme ai nostri risultati riporteremo quelli che si trovano nella letteratura sopra queste basi. Indicheremo con v il numero di litri in cui è sciolta la grammimolecola; con M_v la conducibilità molecolare osservata sottraendovi prima quella che spetta all'acqua solvente. Per il calcolo abbiamo adoperato la formula adottata da Bredig e della quale diamo ragione più sotto.

La conducibilità direttamente osservata di un sale idroliticamente dissociato M_v è uguale alla somma delle conducibilità della parte del sale non

(1) Ib., VIII, 398.
(2) Liebig's Annalen, CCLX, CCLXIII, CCLXXIV.
(3) Zeitschrift f. physikal. Chem., XIII, 289.
(4) Journal of Chem. Soc., an. 1895, 576-586.
(5) Rec. trav. chim. Pays-Bas XII, 315-329.

idrolizzato e della conducibilità della parte di acido idrolizzato. Se x è la frazione idrolizzata, e μ_v la conducibilità del sale per quella diluizione, si avrà, nel caso che si studi un cloridrato, essendo μ_{HCl} la conducibilità limite dell'acido cloridrico (1)

$$M_v = (1 - x)\,\mu_v + x\,\mu_{HCl}$$

cioè

$$x = \frac{M_v - \mu_v}{\mu_{HCl} - \mu_v} \qquad (I)$$

Ora l'espressione dell'equazione fondamentale di Guldberg e Waage sopra le masse attive, cioè che il coefficiente di affinità è proporzionale alle masse attive

$$K.p.q = K_1\,p_1\,q_1$$

dove K e K_1 sono le costanti d'affinità e $p\,q\,p_1\,q_1$ sono le masse attive, si può trasformare nell'altra: i coefficienti di affinità o di dissociazione sono proporzionali alla dissociazione nell'unità di volume.

Nel caso dell'idrolisi di un sale le masse attive, o dissociazioni attive, sono quelle dell'acido e della base formatisi, del sale non scomposto e dell'acqua. Perciò

(2) K (acido attivo) x (base attiva) $=$ K_1 (sale attivo) x (acqua attiva)

$$\frac{K}{K_1} = \frac{\text{sale att. } x \text{ acq. att.}}{\text{ac. att. } x \text{ base att.}}$$

E poichè l'acido e la base variano nello stesso rapporto rispetto alla molecola salina, l'equazione è stata ridotta da Arrhenius alla formola generale

(3) $$\frac{K_3}{K_4} = \frac{v(1-x)}{x^2} \qquad (II)$$

in cui v è la diluizione dei cloridrati o dei bromidrati in litri per grammi-molecola; x il grado di idrolisi per una molecola di sale; K_3 la costante d'affinità o di dissociazione della base debole sotto forma di cloridrato o di bromidrato; K_4 la costante d'affinità o di dissociazione dell'acqua. Introducendo nella (II) il valore di x che, come vedremo, si può avere dalla (I) potremo calcolare il rapporto $\frac{K_3}{K_4}$ che deve essere costante.

(1) Veramente sarebbe meglio introdurre il valore della conducibilità molecolare dell'acido cloridrico a v; ma, essendo gli acidi cloridrico e bromidrico acidi quasi completamente dissociati anche a piccole diluizioni, si può introdurre un valore medio, o, come abbiamo fatto noi, il valore limite.

(2) Walker, Zeitschrift f. physikal. Chem., IV, pag. 317.

(3) Bredig, Zeitschrift f. physikal. Chem., XIII, pag. 331.

Nella (I) esiste l'incognita μ_v conducibilità del sale supposto non idrolizzato. Questa conducibilità, in alcuni casi studiati da Bredig, venne determinata aggiungendo un eccesso di base libera al sale per impedire l'idrolisi.

Noi l'abbiamo calcolata basandoci sopra l'osservazione fatta per la prima volta da Ostwald (1) per gli anioni e confermata da Bredig (2) per i cationi, che ioni aventi un numero superiore a 12 atomi possiedono una velocità di migrazione, la quale non dipende in modo apprezzabile dalla natura degli atomi, ma solo dal loro numero e le differenze sono tanto più piccole quanto più grande è il numero d'atomi. Cosicchè si può ritenere che la velocità di migrazione dei cationi delle basi da noi esaminate oscilla di poco intorno a 35. Esiste qualche eccezione specialmente per il primo termine delle serie, il quale ha ordinariamente una velocità di migrazione più elevata; così per esempio $N(CH_3)_4 = 43.6$ mentre $N\,CH_3(C_2H_5)_2\,H = 35.8$, $N(C_2H_5)_4 = 32.8$. Questo caso ci si presentava per la dimetiltetina; però noi abbiamo girato la difficoltà nel seguente modo.

La velocità di migrazione del betainione dedotta dai numeri di Bredig è 42.8, quella del tetrametilammonione corrisponde a 43.6; lo stesso rapporto probabilmente esisterà fra il dimetiltetinione e il trimetilsolfinione e si avrà perciò

$$S(CH_3)_3 = 47.6 \quad S(CH_3)_2 \cdot CH_2\,COOH = 46.7$$

La velocità di migrazione del catione addizionata a quella dell'anione, per il $Cl = 70.2$ e per il $Br = 73$, ci diede la conducibilità limite, e da questa, tenendo conto delle diminuzioni medie apportate alla conducibilità limite dall'aumentare della concentrazione nei sali sodici e nei cloridrati delle basi studiate da Bredig, si ricavarono i valori di μ_v.

Nei lavori di Bredig pel valore di μ_{HCl} venne preso 383, in quello di Walker 375. Noi, malgrado l'osservazione fatta in nota precedentemente, abbiamo preso il valore che risulta dalla somma della velocità di migrazione degli anioni Cl o Br con quella dell'H che è 325. In altri termini noi abbiamo adottato il valore 395.2 per HCl e 398 per HBr invece che i valori sperimentali medî adottati da Walker (375) e da Bredig (383). I valori di x riescono così un po' più piccoli; ma le conclusioni generali non variano; molto più che si tratta di calcoli approssimati. Sia che si calcoli μ_{HCl} come valore medio o come valore limite, sia che si ottenga μ_v impedendo l'idrolisi con un eccesso di base o che si calcoli in base alle regolarità osservate da Ostwald e Bredig, non si può mai tener conto dell'azione reciproca delle due sostanze, acido e sale, avente un ione a comune: azione che diviene ancora più complessa quando la base contiene a sua volta un idrogeno acido.

(1) Zeitschrift f. physikal. Chem., II, 850.

(2) Loco citato.

CORRISPONDENZA

Ringraziarono per le pubblicazioni ricevute:

La R. Società delle scienze di Upsala; la Società zoologica di Londra; la Società di scienze naturali di Emden; il Museo di zoologia comparata di Cambridge Mass.; l'Osservatorio di Parigi; la Biblioteca Reale di Berlino; le Università di Leida, di Oxford e di Giessen.

Annunciarono l' invio delle proprie pubblicazioni:

La Società di scienze naturali di Francoforte s. M.; l' Università di Leida.

OPERE PERVENUTE IN DONO ALL'ACCADEMIA

dal 2 agosto al 5 settembre 1897.

Auguste Daubrèe 25 juin 1814 — 19 mai 1896. Macon, 1897. 8°.

Baculo B. — Cuna-termostata. Napoli, 1897. 8°.

Id. — Interruttore a ruote dentate Marey-Verdin, modificato. Napoli, 1897. 8°.

Id. — Sulla cura del tetano. S. l. 1897. 8°.

Bunte H. — Wissenschaftliche Forschung und Chemische Technik. Karlsruhe. 1896. 8°.

Cocchi I. — L' uomo fossile dell'Olmo in provincia d' Arezzo. Parma, 1897. 8°.

Id. — Protezione delle sorgenti e dei bagni idrici. Firenze, 1897. 8°.

Fergola E. — Novella determinazione della costante dell' aberrazione e della latitudine di Napoli da osservazioni fatte nel R. Osservatorio di Capodimonte negli anni 1893-94. Napoli, 1897. 8°.

Ferrari D. — Contributo allo studio di correnti elettro-organiche e di elettricità di minima quantità e tensione da esse svelata. Genova, 1897. 8°.

Flores E. — Sul sistema dentario del genere Antracotherium Cuv. Roma, 1897. 8°.

Fritsche H. — Ueber die Bestimmung der Coefficienten den Gaussischen allgemeinen Theorie des Erdmagnetismus fur das Jahr 1885 &. S. Petersburg, 1897. 8°.

Le Jolis A. — Remarques sur la nomenclature algologique. Paris, 1896. 8°.

Lussana S. — Contributo allo studio della resistenza elettrica delle soluzioni, considerata come funzione della pressione e della temperatura. Pisa, 1897. 8°.

Id. — Osservazioni sismiche fatte nei mesi di aprile-luglio del 1895 presso l' Istituto fisico della r. Università di Siena. Siena, 1897. 8°.

Id. — Sul calore specifico dei gas. Venezia, 1897. 8°.

Pittei C. — Terremoto del 18 maggio 1895. Firenze, 1895. 8°.

Raddi A. — Alcune osservazioni sul terremoto del 18 maggio 1895 in Firenze. Palermo, 1897. 8°.

Socolow S. — Des planètes se trouvant vraisemblablement au delà de Mercure et de Neptune. Moscou, 1897. 8°.

Stok v. der F. P. — Wind and Weather, Currents, Tides and Tidal Streams in the Indian Archipelago. Batavia, 1897. f°. (*Dono del Governo Neerlandese*).

Torossi G. B. — La sezione scientifica all' Esposizione internazionale di Bruxelles. Treviso, 1897. 8°.

Trinchera B. — Nuovo sistema per rendere più facile l'antico metodo di fondare con calcestruzzo ecc. Napoli, 1897. 8°.

Valenti G. — Sopra i primitivi rapporti delle estremità cefaliche della corda dorsale e dell'intestino. Pisa, 1897. 8°.

Verson E. — La evoluzione del tubo intestinale nel filugello X. Padova, 1897. 8°.

P. B.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

pervenute all'Accademia prima del 19 settembre 1897.

Matematica. — *Sul postulato della continuità.* Nota del Corrispondente G. Veronese.

Nella introduzione dei miei *Fondamenti di Geometria* ho dato due ipotesi (VI e VIII) per stabilire la continuità relativa e la continuità assoluta della forma fondamentale (che corrisponde alla retta nella geometria), vale a dire la continuità in un campo *finito*, per tutti i segmenti del quale vale il postulato d'Archimede, e la continuità quando si ammettono i segmenti infiniti e infinitesimi attuali (1). Nei *Fondamenti* ho detto che il continuo intuitivo non si definisce, ma che pel geometra basta definire il continuo come un gruppo di punti assoggettato a certe proprietà. In qual modo si formi in noi l'intuizione del continuo è un problema che spetta al psicologo risolvere, se pure può essere risolto; come si determini il continuo come un gruppo di punti spetta al geometra. Il metodo più naturale per determinare

(1) Le critiche dei sigg. G. Cantor, W. Killing e L. Schönflies contro la mia teoria degli infiniti e infinitesimi non sono esatte. Nulla ho da mutare sostanzialmente alla mia teoria. I miei critici stessi non sono d'accordo sui punti che essi credono difettosi della teoria stessa. Il sig. Killing trova possibile ciò che per G. Cantor non era possibile; il sig. Schönflies critica le osservazioni critiche del sig. Killing, ma il sig. Schönflies erra anche lui sostenendo che non è possibile la moltiplicazione coi miei numeri transfiniti e infinitesimi, perchè i numeri da lui scelti non appartengono al mio sistema, e non è vera la distinzione che egli fa tra i miei numeri e quelli del sig. Levi-Civita. Infine non è esatta l'asserzione che non si possa stabilire una geometria proiettiva con segmenti infiniti e infinitesimi attuali.

questo continuo è appunto quello che ricava le varie proposizioni fondamentali (postulati o ipotesi) dall'osservazione, di guisa che esse o esprimano dei fatti semplici da tutti osservati, sia pure facendo astrazione da alcune qualità degli oggetti a cui si riferiscono, oppure esprimano delle proprietà che non contraddicano a quelle le quali servono a costruire o a determinare la figura corrispondente al campo della nostra osservazione. Determinando il continuo rettilineo mediante i numeri reali ordinari stabiliti per via di simboli, a partire da un punto come origine, oltre che si introducono nel concetto del continuo geometrico altri concetti ad esso estranei, si subordina il continuo a quello dei numeri ordinari, assoggettando così il continuo rettilineo al postulato d'Archimede.

Nei *Fondamenti* ho fatto vedere che anche ammettendo gl' infiniti e infinitesimi non si contraddice alle proposizioni ricavate direttamente dall' osservazione e necessarie per dimostrare la proprietà della figura corrispondente allo spazio fisico. Ma ho anche osservato che non ho bisogno di ammettere l' esistenza fisica di segmenti infiniti o infinitesimi attuali, nello stesso modo che non ho bisogno di supporre che lo spazio fisico sia contenuto in uno spazio materiale a un numero maggiore di dimensioni per giustificare la concezione dello spazio generale che ha un numero infinito di dimensioni (1).

La questione sulla validità dei postulati e da me accennata nei *Fondamenti* e altrove (2), è questa: Dato un primo postulato *semplice* A (vale a dire non scomponibile in parti) (3), un altro postulato B è compatibile o non col postulato A, in modo cioè che da A e B non si deduca qualche contraddizione? Nei *Fondamenti* ho sostenuto che tale possibilità ha maggiore sicurezza quando è dimostrata logicamente; ma in difetto di tale dimostrazione possiamo contentarci dell' esperienza quando i postulati A e B sono tratti dalla diretta osservazione interna od esterna, la quale ultima si estende ad una sola parte dello spazio fisico. Ammessi universalmente per veri i postulati che si osservano direttamente sugli oggetti esterni, la questione è ridotta a provare per via logica che la estensione dei detti postulati a tutto lo spazio, costruito ad es. mediante le rette illimitate passanti per un punto O, come l'ammissione di altri postulati, è logicamente possibile; e che lo è anche geometricamente in quanto agli enti contenuti in S, anche se S è il nostro spazio generale, possiamo applicare l' intuizione spaziale e quindi anche il metodo geometrico costruttivo.

(1) La confusione fra lo spazio geometrico e lo spazio fisico generò alcune critiche di filosofi e anche di matematici contro la mia concezione dello spazio, che non hanno alcun fondamento.

(2) *Osservazioni sui principî della geometria.* Atti della R. Acc. di Padova, 1894.

(3) Ad es. il postulato che una retta è determinata da ogni coppia dei suoi punti, contiene tante parti quante sono le coppie di punti della retta.

Le ipotesi VI e VIII dei *Fondamenti* le ho giustificate brevemente mediante i numeri stessi che da quelle ipotesi si ricavano, supponendo come è possibile che quei numeri siano poi stabiliti indipendentemente da quelle ipotesi. Ma nella mia Nota: *Intorno ad alcune osservazioni sui segmenti infiniti e infinitesimi attuali*, ho accennato ad un metodo diretto e geometrico più generale per dimostrare la possibilità di quelle ipotesi (1). Un tale metodo mi permette anche di dimostrare che per stabilire i fondamenti della geometria *non è necessario dare un postulato per la continuità della retta.* Ciò chiarirà ancora meglio la indipendenza del continuo dal postulato d'Archimede, mentre dal postulato del continuo del sig. Dedekind si trae tosto quello d'Archimede, appunto perchè, per formulare il suo postulato, Dedekind si fonda sulla corrispondenza dei punti della retta ai numeri reali ordinari.

Questo metodo sarà svolto interamente nell'Appendice dei miei *Elementi di Geometria* (2), ma per l'importanza che ha nella matematica il concetto del continuo non parmi inopportuno di comunicare intanto in questi Rendiconti i risultati della mia ricerca.

1. Le ipotesi VI e VIII dei *Fondamenti* sono riunite negli *Elementi* nel post. XI, cioè:

A. *Se un segmento* (XX′) *sulla retta cogli estremi sempre variabili in verso opposto diventa indefinitamente piccolo, esso contiene almeno un punto distinto dagli estremi.*

Il segmento viene qui considerato in quanto esso diventa indefinitamente piccolo, e quindi possiamo supporre che i punti X si mantengano sempre da una stessa parte dei punti X′ e viceversa.

Indefinitamente piccolo significa che il segmento diventa e rimane da un certo suo stato più piccolo di ogni segmento scelto ad arbitrio.

Al detto postulato sono premessi nei *Fondamenti* e negli *Elementi*:

I) il post. I: *esistono punti distinti*;

II) il post. II secondo il quale: *dato un punto qualsiasi* A *nella retta, esistono in un dato verso due segmenti l'uno col primo l'altro col secondo estremo nel punto* A *ed eguali ad un segmento* XY *nella stessa retta e nel verso dato.*

Negli *Elementi* ammettiamo semplicemente (post. VI) e nei *Fondamenti* implicitamente nel concetto di eguaglianza che *un segmento non è eguale ad una sua parte* (3).

(1) Math. Annales, vol. 47, 3.

(2) Padova, ed. Drucher, 1897.

(3) Nel post. II degli *Elementi* è ammessa per ragioni didattiche la invertibilità del segmento, cioè AB ≡ BA, mentre nei *Fondamenti* è dimostrata. Essa non ha del resto alcuna influenza sulla questione di cui qui ci occupiamo.

Oltre alle prop. I) e II) dobbiamo ammettere pure quest'altro postulato:

III) *in ogni segmento* (AC) *a partire da un punto* A *in un dato verso della retta, vi è almeno un punto distinto dagli estremi* [1].

Colla prop. II) si dimostra la prop. III) per ogni punto della retta.

Dalla II) si deducono facilmente i teoremi della somma e della differenza di due e più segmenti, dei multipli e summultipli di un segmento [2].

Dalla II) e dalla III) si deduce facilmente che la somma di due segmenti che diventano indefinitamente piccoli diventa pure indefinitamente piccola.

Dalle prop. I), II), III) non si deduce senza la A che il segmento è divisibile in n parti eguali, e per ciò non possiamo far uso, anche volendo, dei numeri frazionarî.

Posto ciò procediamo così:

Def. I. Dicesi *punto improprio* ogni segmento (XX′) che ha gli estremi sempre variabili in versi opposti sulla retta e diventa indefinitamente piccolo.

I punti dati dal post. I si chiamano *punti proprî*.

Secondo questa definizione il punto improprio è determinato non tanto dalle serie dei punti X e X′ quanto dal fatto che (XX′) diventa indefinitamente piccolo; vale a dire scelto uno dei segmenti (XX′) piccolo ad arbitrio, i segmenti (XX′) in esso contenuti determinano lo stesso punto improprio.

Ogni punto proprio è determinato da un punto improprio.

Def. II. Due punti dati (XX′) e (YY′), tali che X, X′, Y e Y′ si seguono nel verso da X a X′, si dicono *coincidenti*, quando ogni punto proprio X sia un punto Y o compreso fra punti Y; ovvero ogni punto X′ sia un punto Y′ o compreso fra punti Y′. Ciascuna di queste condizioni ha per conseguenza l'altra.

Tale definizione è verificata da tutti i punti improprî che determinano lo stesso punto proprio, o da due punti improprî che determinano due punti proprî coincidenti.

Osservo ancora che quando i due punti (XX′), (YY′) coincidono non può essere che fra punti Y vi siano punti X′.

Dalla def. II segue inoltre che il segmento (XY′) resta maggiore di un certo segmento ε, se i due punti (XX′), (YY′) sono distinti, e inversamente.

Def. III. Due punti improprî (XX′), (YY′) si seguono in un verso della retta, quando considerati i detti punti determinati da segmenti (X_1 X_1'), (Y_1 Y_1') abbastanza piccoli (def. I), i punti X_1, X_1', Y_1, Y_1', si seguono nel verso dato.

In virtù di questa definizione valgono per l'ordine dei punti improprî le stesse regole che pei punti proprî.

[1] Questa prop. è contenuta con la prop. A nel post. XI degli *Elementi* ed è invece dimostrata nei *Fondamenti* mediante le ipotesi sugli infiniti e infinitesimi.

[2] Vedi *Elementi*, nn. 7, 8, 9, 10: se non si fa uso della prop. $AB \equiv BA$, allora bisogna tralasciare il teor. I del n. 8; vedi anche *Fondamenti* (nn. 72, 73, 74 e 79).

Def. IV. *Per segmento di due punti improprî* (XX′), (YY′) s' intende la coppia delle due serie di segmenti proprî (XY), (X′Y′) e che indicheremo col simbolo [(XX′), (YY′)].

Per la determinazione del segmento basta considerare quei punti X e X′, Y e Y′ tali da essere contenuti in due segmenti ($X_1 X_1'$) e ($Y_1 Y_1'$) piccoli a piacere, e tali dunque che (X′Y) si mantiene superiore al segmento dato ($X_1' Y_1$).

Se i punti (XX′), (YY′) determinano due punti proprî L e L′, il segmento [(XX′) (YY′)] determina il segmento (LL′), e viceversa.

Ogni segmento proprio (LL′) può essere considerato come un segmento che unisce due punti improprî.

Def. V. Due segmenti [(XX′) (YY′)], [(X_1X_1') (Y_1Y_1')] si dicono *eguali* se la differenza di (X′ Y) e (X_1' Y_1) diventa indefinitamente piccola.

Per ciò, se ad ogni segmento (X′ Y) è eguale un segmento (X_1' Y_1) e viceversa, i due segmenti improprî sono eguali.

Def. VI. Il segmento [(XX′) (YY′)] dicesi *minore* o *maggiore* del segmento [$X_1 X_1'$) ($Y_1 Y_1'$)], se si può dare un segmento ε tale che la differenza (X′ Y) — (X_1' Y_1) oppure (X_1' Y_1) — (X′ Y) diventi e resti maggiore di ε.

Mediante le premesse definizioni si dimostra:

a) *Ogni segmento improprio non è eguale ad una sua parte.*

b) *Dato un punto* (AA′) *e un segmento* [(XX′) (YY′)] *in un dato verso esistono in questo verso due segmenti improprî l'uno col primo estremo l'altro col secondo estremo in* (AA′) *eguali al segmento dato.*

La prop. II) è così completamente verificata anche dai punti improprî, e quindi anche i teoremi sopra citati della somma, differenza e dei multipli e summultipli dei segmenti (1).

Si dimostrano inoltre queste altre proposizioni:

c) *Dato un segmento qualunque* [(XX′) (YY′)] *esiste in esso un punto improprio distinto dagli estremi.*

E date le definizioni di segmento improprio variabile e di segmento improprio che diventa indefinitamente piccolo come pei segmenti proprî si ha:

d) *Se un segmento improprio* [(XX′) (YY′)] *cogli estremi sempre variabili in versi opposti diventa indefinitamente piccolo, esso contiene un punto improprio distinto dagli estremi.*

Questa prop. corrisponde al postulato A della continuità dato nei *Fondamenti* e negli *Elementi* pei punti proprî.

Se si ammette pei segmenti proprî anche il post. d' Archimede (post. XII degli *Elementi*) *allora si dimostra la stessa proposizione anche pei segmenti improprî.*

(1) Se si ammette la prop. AB ≡ BA nella II), come negli *Elementi*, allora si dimostra facilmente mediante la def. V che la stessa prop. vale pei segmenti improprî.

Con questi postulati si dimostra la divisibilità del segmento in n parti eguali.

I postulati fin qui dati per la retta riguardano la retta in sè, e con essi, eccettuato il post. d'Archimede, estendendo il concetto del punto si può evitare di dare un postulato per la continuità della retta.

2. Ma ammessi gli altri postulati necessarî per stabilire la geometria dello spazio, si può evitare di dare un nuovo postulato per la continuità della retta? Negli *Elementi* questi postulati sono per la geometria Euclidea i postulati III, IV, VI,, VII e X (1) che sono indipendenti dal postulato d'Archimede ed anche dai concetti d'infinito e infinitesimo, come lo è la prop. A. A tale scopo dobbiamo rendere il concetto del punto improprio indipendente dalla retta.

A tal proposito osserviamo che se due rette hanno un punto proprio O in comune, supponendo determinato questo punto nelle due rette da due punti improprî (XX'), (YY') nel senso della def. I, n. 1, i segmenti (XY), (X'Y') diventano pure indefinitamente piccoli, perchè gli altri due lati nei triangoli OXY, OX'Y' decrescono indefinitamente. Per la stessa ragione diventano indefinitamente piccoli i seguenti (XY'), (X'Y). Dunque diremo:

Def. I. Date due serie distinte qualunque di punti (X) (X') tali che il segmento (XX') diventi indefinitamente piccolo e in quanto esso diventa indefinitamente piccolo lo chiameremo *punto improprio*.

Questa definizione comprende come caso particolare quella del punto improprio del n. 1.

Def. II. Due punti dati (XX'), (YY') si dicono *coincidenti* se il segmento (XY) diventa indefinitamente piccolo.

Da ciò segue che tutti i segmenti determinati dai punti X e X' coi punti Y e Y' diventano indefinitamente piccoli.

Def. III. L'insieme delle rette proprie che si ottengono congiungendo due punti proprî (XX'), (YY') lo chiameremo *retta impropria*.

E per *segmento improprio* dei due punti (XX'), (YY') intenderemo l'insieme dei segmenti proprî determinati dalle stesse due serie di punti (XX'), (YY').

Se i punti (XX'), (YY') determinano due punti proprî L e M, la loro retta impropria determina la retta propria LM. In tal caso i due punti improprî a cui danno luogo nella retta i punti L e M coincidono rispettivamente coi punti (XX'), (YY') (def. II).

La eguaglianza e la diseguaglianza di due segmenti improprî si definiscono come precedentemente (def. V e VI, n. 1).

(1) I rimanenti postulati III, V, VIII, IX, XIII e XIV possono essere dimostrati mediante i rimanenti, come dirò nell'appendice degli *Elementi*, e ammessi i postulati I, II, IV, VI, VII e X in un campo C corrispondente al campo della nostra osservazione, essi possono essere ammessi o dimostrati per tutto lo spazio S.

Così si dimostrano in modo analogo le proposizioni *a*) *b*) *c*) *d*) del n. 1, e ammesso che sia il postulato d' Archimede pei segmenti proprî, lo si dimostra pei nuovi segmenti improprî, onde resta dimostrato che ogni segmento improprio è divisibile in n parti eguali.

Oltre a ciò si dimostrano i postulati IV, VI, VII e X sopra accennati.

Per i punti improprî così stabiliti non è dunque necessario stabilire la prop. A della continuità con un postulato, e si può svolgere la geometria per essi come per i punti proprî, senza bisogno di tener più conto della distinzione fra punti proprî e punti improprî.

3. Ciò che precede non solo conduce a questo risultato ma anche a quello che la prop. A applicata ai punti proprî mediante un postulato (ip. VI e VIII dei *Fondamenti* o post. XI degli *Elementi*) non può condurre ad alcuna contraddizione, perchè essa equivale alla prop. *d*) che fu dimostrata pei punti improprî.

La differenza sta solo in ciò: che colle ipotesi suddette o col postulato XI degli *Elementi* imaginiamo intuitivamente che come ogni punto proprio può essere considerato come un punto improprio, inversamente ogni punto improprio determina un punto proprio. Ma tale intuizione non ha alcuna conseguenza sullo svolgimento logico della geometria che è lo stesso tanto pei punti improprî come pei punti proprî pei quali si dà la prop. A senza dimostrazione.

Passando poi dalla teoria alle applicazioni pratiche, non occorre dare alcun postulato pratico, come abbiamo dovuto darlo per le tre dimensioni dello spazio fisico e per il movimento senza deformazione, perchè ogni punto improprio determina un punto nello spazio fisico, e quindi i risultati ottenuti coi punti improprî si applicano senz' altro anche in questo spazio nei limiti dell' osservazione.

Un' ultima avvertenza. Il post. XI dei miei *Elementi* o la prop. A accennata in principio di questa Nota ha il vantaggio rispetto all' ip. VI e VIII dei *Fondamenti* di essere indipendente da qualunque considerazione sui segmenti finiti, infiniti e infinitesimi, e di porre quindi tale questione sotto un altro punto di vista. Dai post. I-X dei miei *Elementi* (di cui, come dissi, alcuni sono conseguenza degli altri) non si può dimostrare il *postulato* d'Archimede (post. XII). Ciò risulta sia dai *Fondamenti*, sia dai numeri del sig. Levi-Civita [1].

Costruita colla prop. II) una scala a partire da un' origine A sulla retta con un segmento (AB) come unità, i segmenti (AC) maggiori di (AB) e compresi nel campo della scala soddisfano rispetto ad (AB) il post. d' Archimede, e tali segmenti li ho chiamati *finiti*. Per i segmenti (AC) minori di (AB) può esservi o non un numero n tale che

$$(1) \qquad (AC)\, n > (AB);$$

[1] Atti del. R. Istituto Veneto, 1894.

nel primo caso (AC) e (AB) sono finiti, nel secondo (AC) è infinitesimo rispetto ad (AB), e (AB) è infinito rispetto ad (AC). Considerando il solo campo dei segmenti finiti rispetto ad (AB), quando un segmento (YY′) di questo campo diventa indefinitamente piccolo, vuol dire che non diventa già più piccolo di ogni segmento scelto ad arbitrio, come diventa il segmento (XX′) della prop. A, ma diventa e rimane più piccolo di ogni segmento finito scelto ad arbitrio.

Se ammettiamo il postulato d'Archimede per tutti i segmenti della retta, allora i due segmenti (YY′) e (XX′) si confondono e quindi i punti Y,Y′ determinano un solo punto. Ma se si ammette che il postulato d'Archimede non valga per tutti i segmenti della retta (come risulta appunto possibile dai postulati I-X sopra citati) allora il segmento (YY′) determina un campo di punti che sono estremi di segmenti infinitesimi. E costruendo una scala in questo campo si può ripetere la stessa considerazione, di guisa che si viene a costruire così degli infinitesimi di un ordine sempre inferiore ai precedenti. E così si possono immaginare costruiti degli infiniti di ordine diverso rispetto alla unità (AB).

La differenza che c'è fra il mio sistema di infiniti e infinitesimi e quello del sig. Levi-Civita nel campo dei segmenti infiniti e infinitesimi d'ordine finito, è questa: che mediante la ipotesi IV dei *Fondamenti*, io ammetto che esista un primo segmento infinitesimo rispetto ad (AB), così che ho i segmenti infinitesimi di 1^o, $2^o \ldots n^{mo} \ldots$ ordine ed i segmenti infiniti di 1^o, $2^o \ldots n^{mo} \ldots$ ordine rispetto ad (AB) (e così rispetto ad un qualunque segmento dato), mentre gli ordini d'infinitesimo o d'infinito del sig. Levi-Civita corrispondono a tutti i numeri reali ordinari. Il mio sistema di segmenti e di numeri è compreso in quello del sig. Levi-Civita, ma forma un gruppo nel senso che colle operazioni fondamentali dell'aritmetica ordinaria esso si trasforma in sè medesimo.

È possibile dunque in questo campo una geometria proiettiva contrariamente all'asserzione del sig. Schönflies.

Matematica. — *Su alcuni punti singolari delle curve algebriche, e sulla linea parabolica di una superficie.* Nota del Corrispondente Corrado Segre.

1. Sia dato un punto, il quale stia, con singolarità qualunque, su una o più curve algebriche. Si soglion considerare per esso certi numeri invarianti per trasformazioni proiettive: come le multiplicità, immediate e successive, gli ordini dei vari rami completi, le loro classi, ecc., i contatti fra questi rami, ecc.: numeri da cui dipendono i caratteri plückeriani delle curve, le loro multiplicità d'intersezione nel punto nominato, ecc. All'infuori di questi

vi sono altri *invarianti delle singolarità*, i quali si presentano in altre questioni, pure importanti.

Limitiamoci, per brevità, alle curve piane: sebbene, come il lettore vedrà, la considerazione seguente si possa subito estendere alle curve sghembe. Prendiamo in un piano due *rami parziali* di una stessa curva algebrica, o di due curve algebriche diverse, i quali abbiano la stessa origine O e la stessa tangente t, ed abbiano inoltre con questa un contatto ugualmente elevato, cioè μ-punto, o d'ordine $\mu - 1$, dove μ indichi un numero intero o fratto, maggiore di 1. Assumendo coordinate cartesiane xy con O per origine e t per asse delle x, lo sviluppo di y in serie di potenze di x sarà pel 1° ramo parziale

(1) $$y = ax^{\mu} + \cdots ,$$

e pel 2° ramo

(1′) $$y' = a'x^{\mu} + \cdots .$$

Similmente, se si prende un altro sistema di coordinate cartesiane XY, differente da quello solo pel cambiamento dell'asse delle y, si avrà pel 1° ramo

(2) $$Y = AX^{\mu} + \cdots ,$$

e pel 2° ramo

(2′) $$Y' = A'X^{\mu} + \cdots .$$

Ora le formole che legano i due sistemi di coordinate siano:

$$x = pX + qY$$
$$y = rY .$$

Sostituendole nella (1), viene

$$rY = a(pX + qY)^{\mu} + \cdots ;$$

e qui ponendo per Y in ambi i membri lo sviluppo (2), e poi confrontando i termini simili, cioè con le stesse potenze di X, si hanno relazioni che possono servire a ricercare gl'invarianti sopra nominati. Limitandoci qui al confronto dei termini più bassi, cioè dei termini in X^{μ}, otteniamo subito

$$A = a\frac{p^{\mu}}{r} .$$

Analogamente pel 2° ramo, dagli sviluppi (1′) e (2′) si trae

$$A' = a'\frac{p^{\mu}}{r} .$$

Quindi

$$A : A' = a : a' ;$$

ossia: il rapporto $a : a'$ relativo agli sviluppi (1) e (1') è indipendente dalle coordinate (cioè dalla scelta dell'asse delle y). D'altra parte quel rapporto ha un significato geometrico assai semplice: esso è il limite del rapporto $y : y'$ delle ordinate di due punti situati sui due rami e corrispondenti ad una stessa ascissa x, quando questa diminuisca indefinitamente. Abbiamo dunque il seguente risultato: *se una trasversale condotta secondo una direzione assegnata (diversa da quella della tangente) taglia i due rami nei due punti* P , P' *e la tangente nel punto* T , *e la si fa variare in modo che venga a passare per l'origine* O *dei rami, il rapporto dei segmenti* TP , TP' *tende ad un limite ben determinato, indipendente dalla direzione di quella trasversale.*

Evidentemente il limite del rapporto TP : TP' è lo stesso che quello del birapporto (MTP'P), ove M indichi un punto qualunque della trasversale, il quale rimanga a distanza finita dai tre punti P , P' , T, infinitamente vicini tra loro. Dunque: *quel limite, indipendente dalla direzione della trasversale, si può anche definire come il limite del birapporto* (MTP'P), *essendo* M *un punto qualunque che rimanga ben distinto dall'origine* O *dei rami.* Di qui appare che: *esso è un invariante, per trasformazioni projettive, del sistema dei due rami.*

Possiamo ancora dare allo stesso rapporto una forma metrica notevole. Assumiamo per asse delle y la normale in O a t; e consideriamo le curvature dei due rami nei due punti P , P' corrispondenti ad una stessa x infinitesima. Se facciamo i calcoli trascurando sempre gl'infinitesimi superiori, possiamo anzitutto riguardare come uguali fra loro (e uguali ad x) gli archi infinitesimi OP , OP' dei due rami. Quindi il rapporto delle curvature nominate, in P , P', sarà uguale al rapporto degli angoli (di contingenza) delle tangenti ai due rami in P , P' con la t. L'angolo che fa con t la tangente in P al 1° ramo si può sostituire con la propria tangente trigonometrica $\frac{dy}{dx}$, cioè, in causa della (1), con $\mu a x^{\mu-1}$; e similmente l'angolo di t colla tangente in P' al 2° ramo verrà uguale a $\mu a' x^{\mu-1}$: onde il rapporto dei due angoli sarà $a : a'$. Dunque: *la quantità invariabile per trasformaziani projettive, a cui si riferivano gli enunciati precedenti, è il limite al quale tende il rapporto delle curvature dei due rami in due punti infinitamente vicini all'origine* O, *situati su una stessa perpendicolare alla tangente t.* — Le curvature dei due rami in P , P' , cioè $\mu a x^{\mu-2}$, $\mu a' x^{\mu-2}$, acquistano valore (limite) nullo od infinito quando quei punti vengono in O, se è $\mu \gtrless 2$; mentre se $\mu = 2$ le curvature in O prendono i valori finiti μa , $\mu a'$. *Nel caso di* $\mu = 2$ *l'invariante considerato si può definire brevemente come il rapporto delle curvature dei due rami nella loro origine comune.*

2. Se son date una o più curve di un piano, passanti per O, basterà accoppiare in esse (ove esistano) rami parziali uscenti da O, i quali facciano

parte di cicli (o rami completi) diversi [1], ma abbiano comune la tangente e l'ordine di contatto con questa: formando per tutte queste coppie di rami parziali i rapporti invarianti definiti nel n. 1 si otterranno degl'invarianti relativi alle date curve ed alle singolarità che esse hanno in O.

Così se O è un *ordinario* punto di contatto per due curve, oppure è punto di contatto per due rami lineari (di 1° ordine e 1ª classe) di una stessa curva, otteniamo come invariante il rapporto delle curvature in O delle due linee o dei due rami. La proposizione che stabilisce il carattere projettivo di questo rapporto è dovuta, pare, al sig. Mehmke [2], ed anche al sig. Wölffing [3]: quest'ultimo vi fu condotto da un'osservazione anteriormente fatta, e che citerò tosto, su un particolare punto di contatto di due rami. — Prima però consideriamo, più in generale, una curva f avente in O un punto doppio con un'unica tangente t, e con due rami a contatto μ-punto con t, essendo μ un intero qualunque ≥ 2. Assumendo ancora O come origine delle coordinate e t come asse delle x, l'espressione di f, ordinata secondo le potenze crescenti di y, e (subordinatamente) di x, sarà

$$(3) \qquad f \equiv (\alpha x^{2\mu} + \cdots) + y(\beta x^{\mu} + \cdots) + y^2(\gamma + \cdots) + \cdots ;$$

ove $\alpha\gamma \neq 0$, mentre β potrà anche esser nulla. Gli sviluppi in serie che rappresentano i due rami saranno dati dalle (1) e (1′), ove a e a' son le radici dell'equazione in $\mathbf{a}$

$$\alpha + \beta\mathbf{a} + \gamma\mathbf{a}^2 = 0.$$

Quindi l'invariante $a : a'$ del n. 1 viene in questo caso ad esprimersi mediante il rapporto $\beta^2 : \alpha\gamma$ formato coi coefficienti di f; e però anche questa quantità $\beta^2 : \alpha\gamma$ (la quale, diminuita di 2, darebbe la somma dell'invariante primitivo col suo reciproco) sarà un invariante della curva f; il che si verifica anche direttamente trasformando la (3).

Supponiamo ora che nella (3) sia $\beta = 0$: ciò si può interpretare geometricamente dicendo che la curva 1ª polare di un punto generico del piano rispetto ad f, invece di avere in O con t incontro μ-punto, ha incontro più elevato. Da $\beta = 0$ seguirà $a : a' = -1$. Dunque: una trasversale che tagli t in un punto T infinitamente vicino ad O incontra i due rami in due

[1] Due rami parziali di uno stesso ciclo non darebbero evidentemente nulla di utile: l'invariante $a : a'$ si ridurrebbe per essi ad una radice dell'unità.

[2] *Einige Sätze über die räumliche Collineation und Affinität, welche sich auf die Krümmung von Curven und Flächen beziehen* (Zeitschr. f. Math. u. Phys., t. 36, 1891). Qui anzi la proposizione è data (fra molte altre della stessa natura) in generale per curve sghembe. In una Nota successiva, dello stesso volume, essa viene estesa a trasformazioni puntuali più generali che quelle projettive.

[3] *Das Verhältniss der Krümmungsradien im Berührungspunkte zweier Curven* (Zeitschr. f. Math. u. Phys., t. 38, 1893).

punti P, P' infinitamente vicini ad O, i quali sono equidistanti da O; o, se la trasversale è perpendicolare a t, sono simmetrici rispetto a t. Più brevemente: nell'intorno di O i due rami sono disposti simmetricamente rispetto alla tangente t. Oppure, sotto forma projettiva, profittando della rappresentazione di $a : a'$ come birapporto (n. 1): nell'intorno di O i due rami si possono riguardare come corrispondenti in un'omologia armonica di asse t e col centro in un punto arbitrario esterno a t.

Se è $\mu = 2$, l'equazione (3), o, se si vuole,

$$(4) \qquad f \equiv \gamma y^2 + y\varphi_2 + \varphi_4 + \varphi_5 + \cdots ,$$

dove le φ sono forme di x, y, degli ordini indicati dai loro indici, rappresenta una curva che ha in generale in O un *tacnodo* ordinario, punto di contatto di due rami completi di 1° ordine e 1ª classe. La supposizione che nella (3) sia $\beta = 0$, cioè che manchi il termine in x^2y, sicchè l'insieme dei termini di 3° grado contenga il fattore y^2, dà un particolare tacnodo, che si può chiamare *tacnodo armonico* o *tacnodo simmetrico*. Quest'ultima denominazione è usata dal sig. Wölffing, il quale s'è imbattuto in questa singolarità, nello studio del covariante Hessiano, rilevando che: mentre un tacnodo ordinario di una curva f è triplo per la Hessiana di f, un tacnodo nel quale le due curvature siano uguali e opposte è quadruplo per la Hessiana (1). Avvertiamo, di passaggio, che ha luogo la seguente proposizione più generale (2): *Se una curva f ha in* O *un punto s-plo coll'unica tangente t, la sua Hessiana, la quale avrebbe in generale in* O *multiplicità* $3s-3$, *avrà invece una multiplicità maggiore solo quando nell'equazione di f riferita ad* O *come origine e a t come asse $y = 0$ manchino tutti quei termini di grado $s+1$ che non contengono il fattore y^s; vale a dire quando la polare d'ordine $s+1$ di* O *rispetto ad f contiene la retta t contata s volte* [cioè ha un punto $(s+1)$-plo P]; *ossia quando* O *è punto $(s+1)$-plo per una 1ª polare di f* [la 1ª polare del punto P ora nominato] (3).

Ritornando al tacnodo simmetrico, per esso si hanno, in quest'ultimo enunciato, ponendo $s = 2$, le seguenti proprietà caratteristiche: che la cubica polare del punto stesso si spezza nella tangente contata due volte ed un'altra retta; o che il tacnodo simmetrico è un punto doppio per f e triplo per una certa 1ª polare. Converrà ricordare anche l'interpretazione già accennata della condizione $\beta = 0$, vale a dire: mentre un tacnodo ordinario è sem-

(1) Wölffing, *Ueber die Hesse'sche Covariante einer ganzen rationalen Function von ternären Formen* (Math. Annalen, t. 36, 1889-90), pag. 119.

(2) La si può trovare, ad esempio, in un mio lavoro che comparirà in un prossimo fascicolo del Giornale di Battaglini.

(3) Sotto l'ultima forma questo teorema è contenuto in quello con cui finisce la Memoria del sig. E. Kötter, *Die Hesse'sche Curve in rein geometrischer Behandlung* (Math. Ann., t. 34, 1888-89).

plice punto di contatto per la rete delle 1^e polari, un tacnodo simmetrico O di f è punto d'inflessione con la tangente fissa t per la rete delle 1^e polari. Ed aggiungiamo ancora che: se O è un tacnodo ordinario con la tangente t, la 1^a polare di un punto generico di t ha O per punto doppio con *una* tangente in t; mentre se O è un tacnodo simmetrico, *entrambe* le tangenti in esso alla 1^a polare di un punto generico di t cadono in t.

3. I tacnodi simmetrici delle curve piane si presentano nello studio della linea parabolica di una superficie. Si ha cioè il seguente teorema: *Affinchè un punto semplice di una superficie algebrica* F *sia doppio per la linea parabolica, è necessario e sufficiente che per la curva intersezione di* F *col piano tangente nel punto questo sia un tacnodo simmetrico, oppure sia un punto triplo.*

Sia in fatti O un punto semplice di F, situato nella superficie Hessiana, e quindi sulla linea parabolica di F; in modo che il piano π tangente in O ad F seghi questa secondo una curva f avente in O un punto doppio (non triplo) con un'unica tangente t (tangente principale di F). Nel piano π la traccia del piano tangente in O alla Hessiana, cioè la tangente in O alla linea parabolica di F, sarà, com'è noto, quella retta t' la quale con t separa armonicamente tutte le coppie di tangenti in O alle prime polari dei punti di t rispetto ad f; o, ciò che è lo stesso, la congiungente di O all'unico flesso (diverso da questo punto) della cubica polare di O rispetto ad f ([1]). Nel caso ordinario, in cui O è una cuspide di 1^a specie per f, la retta t' è ben determinata e diversa da t. Se poi O è per f un tacnodo ordinario, la tangente t' alla linea parabolica coincide colla tangente principale t: perchè allora la prima polare di un punto di t rispetto ad f ha in O come *una* tangente la t. La retta t' diverrà indeterminata solo quando in t cadono *entrambe* le tangenti in O alla 1^a polare di un punto generico di t rispetto ad f: ossia (v. la fine del n. 2) quando O è per f un tacnodo armonico. In questo caso dunque il piano tangente in O all'Hessiana coincide con π, vale a dire la curva parabolica di F ha in O un punto doppio.

Si può ottenere un teorema più generale col seguente calcolo, già iniziato dal sig. Rohn ([2]). Si prenda come origine il punto O, semplice per la superficie F, e come piano $z = 0$ il piano tangente ad F in O; e supponga si che questo piano intersechi F secondo una curva avente in O un punto s-plo ($s \geq 2$). Si potrà porre

$$F \equiv (\alpha_s + \alpha_{s+1} + \cdots) + z(1 + \beta_1 + \cdots) + z^2(\gamma_0 + \gamma_1 + \cdots) + \cdots\cdots$$

([1]) Si trova questa proposizione (enunciata nel 2° modo) a pag. 21 della Memoria di Clebsch: *Zur Theorie der algebraischen Flächen*, 1863 (Crelle J., t. 63). V. anche le dimostrazioni più geometriche dei sig. Cremona e Sturm nelle loro Memorie premiate sulla teoria delle superficie cubiche; ed una proposizione più generale alla fine di questa Nota.

([2]) A pag. 102 dello scritto: *Das Verhalten der Hesse'schen Fläche in den vielfachen Punkten und vielfachen Curven einer gegebenen Fläche* (Math. Ann., t. 23, 1883-84).

ove le $\alpha, \beta, \gamma, \ldots$ sono forme di x e y degli ordini (crescenti) indicati dai loro indici. Formiamo il determinante Hessiano di F e sviluppiamolo, ordinandolo, come F, secondo le potenze ascendenti di z, e, subordinatamente, secondo gli ordini nella coppia di variabili x, y. Si trova, se n è l'ordine di F, il prodotto di $-(n-1)^2$ per

$$H \equiv (\varphi_{2s-4} + \varphi_{2s-3} + \cdots) + z(\psi_{s-2} + \psi_{s-1} + \cdots) + z^2(\chi_0 + \chi_1 + \cdots) + \cdots,$$

dove le $\varphi, \psi, \chi, \ldots$ sono forme di x e y degli ordini indicati dai loro indici. E precisamente si vede (come già osservò il sig. Rohn) che φ_{2s-4} è la forma Hessiana binaria di α_s; e che (qui c'importa aggiungere) φ_{2s-3} ha la seguente espressione:

$$\varphi_{2s-3} \equiv 2\frac{s-2}{s-1}\beta_1\,\varphi_{2s-4} + \alpha_s^{11}\alpha_{s+1}^{22} + \alpha_s^{22}\alpha_{s+1}^{11} - 2\alpha_s^{12}\alpha_{s+1}^{12},$$

dove gli apici superiori 1, 2 indicano derivazioni rispetto ad x, y. Quindi se φ_{2s-4} s'annulla identicamente, pel fatto che, ad esempio, $\alpha_s \equiv y^s$, rimane

$$\varphi_{2s-3} \equiv s(s-1)y^{s-2}\alpha_{s+1}^{11};$$

e però φ_{2s-3} s'annullerà anch'essa solo quando α_{s+1} sia del 1° grado rispetto ad x. Premesso ciò, e venendo alla curva parabolica di F, osserviamo che essa è l'intersezione di due superficie; l'una delle quali, F, ha in O un punto semplice, col piano tangente $z=0$ che dà una sezione f avente O s-plo; mentre l'altra, H, è tale che in essa la z a prima potenza è moltiplicata per forme di x, y di ordini $\geq s-2$, e che il piano $z=0$ la sega secondo una curva f' avente in O multiplicità $s' = 2s-4, 2s-3, 2s-2, \ldots$ a seconda dei casi. Orbene da queste condizioni in cui si trovano le due superficie è permesso conchiudere che nei tre casi $s' = 2s-4$, $s' = 2s-3$, $s' = 2s-2$ il numero s' dà la multiplicità in O della linea d'intersezione, e che nei primi due casi le tangenti in O a questa sono le tangenti in O ad f' [1]. Applicando anche le osservazioni precedenti otteniamo dunque i seguenti risultati. 1°) *Se le s tangenti principali di* F *in* O *non coincidono tutte in una, la linea parabolica ha in* O *multiplicità* $2s-4$ *e per tangenti l'Hessiano binario del gruppo di quelle s tangenti principali* (Rohn, loc. cit.). 2°) *Se le s tangenti principali di* F *in* O *coincidono in una retta t, la linea parabolica ha in generale in* O *multiplicità* $2s-3$ *e per tangenti: la retta t contata* $s-2$ *volte, e le* $s-1$ *rette costituenti*

[1] Ciò si dimostra segando con un piano qualunque passante per O, e in particolare con un piano passante per una di quelle tangenti di f', e calcolando la multiplicità d'intersezione in O delle sezioni fatte da quel piano nelle due superficie. Cfr. il n. 12 della mia Memoria già citata del Giornale di Battaglini.

la 2ª polare di un punto qualunque di t rispetto alla curva polare d' ordine $s+1$ *di* O *rispetto ad f (essendo f la traccia di* F *sul piano tangente in* O*), ossia le* $s-1$ *rette che congiungono* O *ai flessi di questa curva d' ordine* $s+1$. 3°) *Perchè il punto* O *sia multiplo almeno secondo* $2s-2$ *per la linea parabolica è necessario e sufficiente che, oltre a coincidere in una retta t le s tangenti principali di* F, *la retta t contata s volte faccia parte della curva d' ordine* $s+1$ *dianzi nominata, cioè che* O *sia punto* $(s+1)$*-plo per una curva 1ª polare rispetto ad f.*

Chimica fisica. — *Sopra alcune recenti leggi riguardanti il volume molecolare dei liquidi.* Nota del Corrispondente R. Nasini.

Da più anni il prof. I. Traube pubblica nei più accreditati periodici di chimica e di fisica tedeschi numerosi lavori sui volumi molecolari delle sostanze in soluzione e di quelle liquide, lavori certo degni di considerazione per le molte determinazioni in essi contenute, per i molti calcoli e gli ingegnosi ravvicinamenti che l' autore istituisce. Con queste Memorie egli crede di aver dimostrato che ai liquidi, e precisamente prendendo in considerazione i volumi molecolari determinati col solito mezzo, dividendo cioè il peso molecolare per il peso specifico, e riferiti alla temperatura di 15° e di 0°, sono applicabili le leggi del Gay-Lussac, del Mariotte e dell'Avogadro, onde con una sola determinazione di peso specifico si potrebbe stabilire il peso molecolare; resultato quant' altro mai interessante e sorprendente. Sino da principio a me non parve che i lavori del Traube avessero il significato e soprattutto la portata che egli successivamente volle loro attribuire, e m' immaginava che, in qualche rivista dei suoi lavori, ciò sarebbe stato messo in rilievo: invece egli seguita a pubblicare dando forma sempre più apparentemente rigorosa alle sue deduzioni, cosicchè riesce ormai difficile di rintracciarne l' origine, ed esse cominciano già a introdursi nei trattati, come p. es. in quello assai pregevole del Reychler (1). Per queste ragioni, e anche perchè di questo argomento mi sono dovuto occupare quest' anno nel mio corso di chimica fisica e perchè da più parti mi è stato domandato quello che pensava di questi lavori, ho creduto opportuno di esporre le mie idee su di essi. Sarò ben lieto se mi si potrà mostrare che io ho errato nei miei apprezzamenti, almeno nella parte fondamentale; la chimica fisica avrà così una importante serie di leggi di più. Se poi sono nel vero, reputo di aver fatto opera utile alla scienza impedendo che passi nel suo patrimonio, sia pure per non molto tempo, ciò che, per lo meno, non resulta ben fondato (2).

(1) *Les Théories physico-chimiques* par A. Reychler. Bruxelles, Lamertin, 1897.

(2) Credo opportuno, perchè si possano fare i necessarî confronti, di dare l'elenco dei lavori del Traube.

Ueber Molecularvolumina gelöster Stoffe. Ber. 25, p. 2524 (luglio 1892).

Nella sua Memoria riassuntiva pubblicata nel 1896 negli Annali di Liebig il Traube così stabilisce i valori dei volumi atomici, che ricava dalle sostanze in soluzione, ma che poi, come vedremo, applica anche per calcolare i volumi molecolari dei liquidi.

Il volume molecolare in soluzione — *molekulare Lösungsvolum* v_m — si ricava nel seguente modo

$$v_m = \frac{m + aq}{d} - \frac{aq}{\delta}$$

dove m è il peso molecolare, d il peso specifico della soluzione e δ è il peso specifico dell'acqua. Come è noto si era visto che v_m assumeva valori diversi colla diluizione, colla natura del solvente; qualche volta si avevano per esso anche dei valori negativi.

Il volume molecolare di soluzione delle sostanze organiche disciolte nell'acqua differisce più o meno dal volume molecolare del liquido (V_m): pel solito è minore e coll'aumentare della concentrazione v_m tende a diventare uguale a V_m. Confrontando sostanze omologhe si vede che per una differenza

---

Ueber die Molecularvolumina gelöster Alkali-Salze und Sauren, und deren Beziehungen zu dem Atomvolumen der Elemente. Zeitschr. für anorg. Ch. 3, p. 11.

Das atomare und moleculare Lösungsvolumen. Zeitschr. für anorg. Ch. 8, p. 12.

Die Grundlage eines neuen Systems der Elemente. Zeitschr. für anorg. Ch. 8, pag. 77.

Das atomare und moleculare Lösungsvolumen. Ber. 27, p. 3173.

Die Grundlage eines neuen Systems der Elemente. Ber. 27, p. 3179.

Ueber die Ursache des osmotischen Druckes und der Jonisation. Zeitschr. für anorg. Ch. 8, pag. 323.

Molecularbestimmung fester, flüssiger und gelöster Stoffe. Zeitschr. für anorg. Ch. 8, p. 338.

Methode der Moleculargewicht- und Constitutionsbestimmung. Ber. 28, p. 410.

Ueber das moleculare Lösungsvolum und Molecularvolum organischer Verb. Lieb.'s Ann. 290, pag. 43.

Ueber das Molecularvolum. Ber. 28, p. 2722, 1895.

Molecularvolumetrische Methode der Moleculargewichtsbestimm. Ber. 28, p. 2728.

Molecularvolumetrische Methode der Moleculargewichts- und Constitutionsbestimmung. Ber. 28, pag. 2924.

Ausdehnung der Gesetze von Gay-Lussac und Avogadro auf homogene Flüssigkeiten und feste Stoffe. Ber. 28, p. 3292.

Molecularvolumetrische Methode der Moleculargewichtsbestimm. Ber. 29, p. 1023.

Ueber Racemie. Ber. 29, p. 1394.

Lichtbrechung und Dichte. Ber. 29, p. 2732.

Ueber Atomrefractionen von Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Halogenen. Ber. 30, pag. 39.

Ueber Atomrefraction des Stickstoffs. Ber. 30, p. 265.

Ausdehnung des Gesetzes von Bayle, van Waals, Gay-Lussac auf homogene Flüssigkeiten. Wiedemann's Annalen, 61, p. 380.

Zur Kinetik der flüssigkeiten. Wiedemann's Annalen 61, p. 391.

Ausdehnung des Gesetzes von Avogadro auf homogene Flüssigkeiten. Wiedemann's Annalen, 61, p. 396.

di CH_2 c'è una differenza costante nel volume molecolare di soluzione: il Traube ammette che il valore più giusto per questa differenza sia quello di 16.1 che ricava dagli acidi grassi: i valori estremi per CH_2 sono 17.7 e 14.0. Presso a poco la stessa differenza trovò Horstmann per i volumi molecolari dei liquidi a zero.

Il valore dell'ossigeno ossidrilico lo ricava togliendo, sempre per concentrazioni corrispondenti, dal volume molecolare di soluzione di un alcool poliossidrico quello di un alcool con meno ossidrili (glicol—alcool etilico, glicerina—alcool propilico etc.), oppure da quello di un acido il corrispondente del chetone (acido propionico—acetone), da quello di un fenolo biossidrilico il corrispondente del monossidrilico (pirocatechina—fenolo), da quello di un ossiacido il corrispondente dell'acido (acido lattico—propionico, lattato sodico—propionato sodico): trova due valori medî il primo di 0.4; il secondo di 2.3. Inoltre, poichè la differenza pirocatechina—fenolo dà 1.0 e quella idrochinone—fenolo 2.8, resorcina-fenolo 2.9, così il Traube suppone che « due ossidrili uniti ad atomi di carbonio contigui hanno volume molecolare più piccolo che quando sono lontani ».

Per il primo ossidrile che entra in una combinazione ammette il valore 2.3; per i successivi il valore medio di 0.4 se si trovano uniti ad atomi di carbonio contigui. Si hanno oscillazioni per queste differenze tra 0 e 2.9: talora anche differenze negative: l'acido succinico ha un volume molecolare uguale almeno a quello dell'acido tartarico, sebbene contenga due ossidrili di meno.

Calcola poi il valore dell'ossigeno etereo confrontando un etere coll'acido isomero: si ha una differenza che oscilla da 4.3 a 6: in media ammette 5.0, a cui aggiungendo il numero 0.4 proprio dell'ossigeno ossidrilico si ha 5.4 per l'ossigeno etereo.

Per l'idrogeno confronta composti che differiscono per due o più atomi di idrogeno; cioè derivati paraffinici con derivati oleffinici o acetilenici: ammette che il doppio e il triplo legame non abbiano influenza sui volumi molecolari di soluzione; come valore medio prende 6.2 per H_2, quindi 3.1 per H: i numeri oscillano tra 5.4 e 7.2 e soltanto 12 coppie di sostanze sono prese in considerazione.

Essendo 16.1 il volume di CH_2 e 6.2 quello di H_2 si ricava per C il volume di 9.9: confrontando composti oleffinici con quelli paraffinici corrispondenti che contengono solo un atomo di carbonio in meno (alcool allilico, alcool etilico etc.) si ha un numero che oscilla tra 8.5 e 12.4: in media 9.83.

Sino a qui non c'è altro che la solita deduzione delle costanti atomiche da quelle molecolari, come fece il Kopp, il Landolt e gli altri. La parte propria del Traube viene adesso.

Il Traube (*Ueber die Molekularvolumina gelöster Alkali-Salze und Sauren, und deren Beziehungen zu dem Atomvolumen der Elemente.* Z. f.

anorganische Chemie III, pag. 11, 1893) confrontando i volumi molecolari di soluzione degli acidi cloridrico, bromidrico, nitrico, clorico e perclorico con quelli dei corrispondenti sali sodici, aveva visto che c'era quasi uguaglianza, onde ne aveva dedotto che l'idrogeno e il sodio avevano nelle loro combinazioni uguale volume atomico. Confrontando invece i volumi molecolari di soluzione di acidi poco dissociati con quelli dei corrispondenti sali sodici, si notano delle differenze che oscillano in media intorno a 12.2 per acidi monobasici, a 24.4 per acidi bibasici: onde il Traube dedusse la regola: *la differenza* H — Na *per ugual grado di ionizzazione dell'acido e del sale sodico è uguale a zero, mentre confrontando un sale quasi completamente ionizzato con l'acido non ionizzato in media si ha nei volumi molecolari una differenza di 12.2* (Z. f. anorganische Ch, VIII, pag. 323. *Ueber die Ursache des osmotischen Druckes und der Jonisation*). Il Traube ammette che normalmente acido e sale sodico dovrebbero avere lo stesso volume: se qui non lo hanno è perchè l'acido sciogliendosi senza ionizzarsi ha dato luogo a una contrazione metà di quella del sale sodico, che è composto di due joni o di due pezzi di molecola (1): quindi la regola:

Per ogni grammìequivalente di un jone monovalente si ha la contrazione di 12.2 cm.

E per analogia, e basandosi sopra certo suo modo di intendere la pressione osmotica, egli generalizza la regola in questo modo:

Anche ogni molecola di una sostanza non ionizzata deve produrre sull'acqua una uguale attrazione corrispondente alla contrazione di 12.2 c. c.

Come prova in appoggio alla sua regola, egli dà una tabella in cui ci sono, per sostanze non jonizzate, le differenze $V_m - v_m$: queste sono date per 31 sostanze: le differenze cominciano da 1.4 e vanno sino a 11.9: soltanto per 10 sostanze si hanno delle differenze maggiori di 9. Malgrado ciò il Traube crede che la sua regola sia dimostrata, giacchè: *si vede, che queste differenze convergono verso il numero 12!* (aber man sieht, dass dieselben in der That nach der Zahl 12 hin convergieren). Nella Memoria pubblicata negli Annali di Liebig invece del numero 12 adotta il numero 13.5 ricavato da un maggior numero di esperienze (sempre differenze tra l'acido non jonizzato e il sale sodico) e dice che, probabilmente, questo adottato è sempre un numero troppo piccolo.

In tal modo si verrebbe intanto a stabilire che $V_m = v_m + 13.5$ c. c., dove 13.5 è la costante molecolare di dilatazione per l'acqua: il volume molecolare del liquido dovrebbe essere di 13.5 unità maggiore di quello che si ricava dalle soluzioni acquose.

(1) A proposito della contrazione di volume che ha luogo quando un elettrolite si scioglie nell'acqua, il Nernst e il Drude hanno svolto delle importantissime considerazioni nella loro Memoria sulla elettrostrizione degli joni. Certo però il fatto che anche i non elettroliti sciogliendosi danno luogo a contrazione di volume, toglie un po' di importanza alla conferma esperimentale delle vedute del Nernst e del Drude.

Facciamo un'altro passo avanti. Dice il Traube (Liebig's Annalen, T. 290, pag. 88): *Tutti coloro che hanno lavorato in questo campo sono partiti dalla supposizione che il volume molecolare di un composto deve essere uguale alla somma dei volumi degli atomi. Una simile ipotesi non va in nessun modo.* (*Die bisherigen Bearbeiter des hier vorliegenden Gebietes sind sämmtlich von der Annahme ausgegangen, dass das Molekularvolumen eine Verbindung gleich sein müsse der Summe der Atomvolumina. Eine solche Annahme ist aber keineswegs zutreffend*).

Ed ecco come lo dimostra. Il più piccolo valore del volume molecolare di soluzione per l'alcool metilico fu trovato essere 37. Il volume calcolato $C + 4H + 0 = 9.9 + 4 \times 3.1 + 2.3 = 24.6$. Da 37 sottraendo 24.6 si ha una costante = 12.4. In modo analogo sottraendo dai volumi molecolari di soluzione quelli calcolati in base alle costanti atomiche trova delle differenze (per i diversi alcool, glicoli, glicerina, eritrite) che non sono molto lontane da 12.4: 12.4 sarebbe anzi anche la media per questa costante, che egli chiama *costante molecolare di dilatazione*: quindi la regola:

Nella formazione di una qualsiasi molecola dagli atomi ha sempre luogo una dilatazione. La costante molecolare di dilatazione è uguale o quasi uguale per tutte le sostanze. Essa alla temperatura di 15° per i volumi molecolari di soluzione in acqua è di 12.4 c. c. per la grammi-molecola: per i volumi molecolari = 12.4 + 13,5 = 25.9.

È notevole che il Traube per stabilire la sua costante prenda proprio in considerazione gli alcool che sono i composti più soggetti a quella terribile associazione, alla quale poi così spesso ricorrerà per spiegare le eccezioni.

L'introduzione delle due costanti 13.5 e 12.4 e anche della loro somma costituisce la parte del lavoro di Traube che non trova riscontro negli altri prima eseguiti sopra i volumi molecolari. È ciò che dice egli stesso (pag. 89): *Die Aufstellung obiger beiden Constanten ist weitaus das beachtenswertheste Ergebniss vorliegender Arbeiten. Die Lösung einer ganzen Reihe von Fragen, welche bisher in Dunkel gehüllt waren, wird nunmehr ermöglicht. Vor allem können jetzt die wahren Atomvolumina der Elemente in ihren Verbindungen bestimmt werden.*

Il Traube dice poi che forse ci sarà da meravigliarsi che nessuno dei tanti che hanno lavorato sull'argomento dei volumi molecolari abbia scoperto queste costanti, specialmente quelle di dilatazione. La causa di ciò crede che sia prima di tutto quella di aver voluto determinare i volumi molecolari alla temperatura di ebullizione, poi di aver comparato composti della serie alifatica con quelli della serie aromatica (1), e finalmente, soprattutto,

(1) Quasichè il dedurre il valore del restringimento dovuto al nucleo benzolico sottraendo dai volumi molecolari la parte calcolata in base alle costanti di C e di H, dedotte dalla serie alifatica, non implichi il confronto fra le due serie! E non è il primo il Traube che cade in questo errore.

di avere messo tutte sul conto delle costanti atomiche le differenze prodotte dalle differenze di temperatura, mentre vanno messe per la massima parte su quello della costante di dilatazione.

Stabilite queste costanti il Traube passa alla valutazione dei volumi atomici dell'ossigeno carbonilico, del cloro etc. Per l'ossigeno carbonilico deduce dal volume molecolare di soluzione la somma che spetta agli altri atomi e la costante molecolare di soluzione: ciò che resta rappresenta la parte spettante all'ossigeno carbonilico: in media trova 5.5, ossia un numero uguale a quello dell'ossigeno etereo. Dalle differenze S—O (solfidrato potassico—idrato potassico, solfourea—urea etc.), Cl — H (acido monocloroacetico—acido acetico, etc.), Br — H, I — Br calcola i volumi atomici dello zolfo, del cloro, bromo, iodio, e, sempre con sistemi analoghi, quello dell'azoto nei diversi casi, del fosforo ecc. Calcola poi anche la costante della catena benzolica nel modo seguente: compara il volume trovato di un composto aromatico, fenolo, pirogallolo etc., col volume calcolato: trova che quest'ultimo eccede il primo di 8.1 in media: ne deduce che succede una contrazione di c. c. 8.1 nella formazione del nucleo: calcoli analoghi, in base a pochissimi dati esprimentali, fa per gli altri nuclei.

Riassumo i dati relativi alle costanti atomiche e costitutive.

Contrazione molecolare nell'acqua a 15°	13.5
Dilatazione molecolare a 15°	12.4
Carbonio	9.9
Idrogeno, sodio	3.1
Ossigeno ossidrilico	2.3 o 0.4
Ossigeno carbonilico	5.5
Zolfo (Solfidrile e carbonile)	15.5
Zolfo (Composti ossigenati)	circa 10-11.5
Cloro	13.2
Bromo	13.2
Iodio	13.2
Cianogeno	13.2
Azoto trivalente (Amine, Imidi, Nuclei)	1.5
Azoto pentavalente (Ammonii etc.)	circa 10.7
Azoto nei nitrocomposti	circa 8.5-10.7
Fosforo (Fosfine e analoghi)	circa 17.0
Fosforo (Fosfonio)	circa 28.5
Decremento nucleare: benzolo, naftalina, antracene, fenantrene, esametilene, per ciascun nucleo	8.1

Ho voluto riportare queste costanti per mostrare quanto nei suoi lavori posteriori il Traube le abbia dovute modificare.

In pubblicazioni successive così il Traube espone la sua legge per i liquidi, che sono quelli che più ci interessano

$$V_m = \frac{m}{S} = \Sigma n\, C + 25.9$$

mentre le espressioni usate prima di lui si possono ridurre alla forma

$$V_m = \Sigma n'\, C$$

dove $\Sigma n\, C$ è la somma dei prodotti delle costanti atomiche o costitutive per il numero degli atomi o di quelle speciali particolarità di struttura che si trovano e si riscontrano nella molecola: 25.9 è la costante molecolare di dilatazione. Nella Nota, *Molekularvolumetrische Methode der Molekulargewichts- und Constitutionsbestimmung* (Berl. Berichte XXVIII, 2924, 1895), al nucleo esametilene attribuisce il decremento 8.1, ad ogni legame etilenico quello 1.7, onde il decremento pel nucleo benzolico sarebbe $8.1 + 3 \times 1.7 = 13.2$, al legame acetilenico il decremento 2×1.7. Il Traube cerca di giustificare questa radicale modificazione delle primitive costanti per i legami multipli e i nuclei, dicendo che per i volumi molecolari di soluzione nell'acqua certe influenze non si facevano sentire. È inutile il dire che se fosse vera la legge che, quando una sostanza si scioglie nell'acqua, il suo volume diminuisce sempre di 13.5, le costanti che servono per i volumi molecolari dovrebbero servire anche per quelli di soluzione.

Se il Traube si fosse limitato a proporre la sua espressione $\Sigma n\, C + 25.9$ invece di quella generalmente adottata per esprimere le proprietà additive, poco vi sarebbe da objettare; salvo forse la inutilità di una simile espressione e la previsione che essa per i primi termini delle serie doveva dare resultati meno buoni che l'altra, come meglio diremo a suo tempo. Ma invece il Traube credette di avere scoperto una vera legge di natura, di aver trovato il modo di estendere ai liquidi le leggi generali dei gas, compreso quella di Avogadro, e di potere quindi stabilire il vero peso molecolare dei liquidi. Nella sua Nota *Ausdehnung der Gesetze von Gay-Lussac und Avogadro auf homogene Flüssigkeiten und feste Stoffe* (Berl. Ber. XXVIII, 3292, anno 1895) egli comincia col dire che l'espressione

$$V_m = \Sigma n\, C + 25.9$$

non è altro che la legge di Avogadro estesa nel campo dei liquidi. Come è noto, se si considera un volume V di una massa gassosa, una parte, assai piccola per i gas perfetti, sarà occupata dalle molecole, l'altra sarà il volume in cui le molecole si muovono: onde nelle diverse espressioni in cui entra il volume di una massa gassosa, se si vuole rendersi conto delle deviazioni dalle leggi fondamentali, si usa introdurre invece che V, $V - b$, dove b è

un multiplo del volume totale occupato dalle molecole senza spazî intermolecolari. La legge di Avogadro si esprimerebbe (1) secondo il Traube

$$V - b = \text{costante}$$

per uguali pressioni e temperature; l'espressione di Traube

$$V_m - \Sigma n C = \text{costante}$$

ha, come si vede, la stessa forma dell'altra: $\Sigma n C$ sarebbe il volume delle molecole senza spazî intermolecolari, V_m il volume totale; 25.9 sarebbe il volume in cui le molecole si muovono, il covolume molecolare.

In verità non so quanto esattamente possa dirsi: il volume in cui le molecole si muovono, visto che spesso questo covolume è una piccola frazione del vero volume molecolare; come una molecola che ha il volume di 200 o 300 centimetri cubi possa muoversi in uno spazio di 25.9 centimetri cubi non è facile a comprendersi; piuttosto sarebbe da intendersi come uno strato sempre di uguale grandezza che involge le molecole, ma il significato fisico della legge di Avogadro è difficile a rintracciarsi. Ad ogni modo così enuncia il Traube la sua legge di Avogadro: a uguali condizioni di temperatura e di pressione gli spazî in cui le molecole si muovono sono uguali. L'enunciato è giusto, ma non mi sembra che corrisponda alle premesse.

Cerca poi di dimostrare anche la legge di Gay-Lussac facendo vedere che tra 0° e 100° il coefficiente di dilatazione del covolume molecolare è 0.00366 come pei gas. Il metodo che tiene è questo: quasi tutta la dilatazione del liquido l'attribuisce al covolume e allora trova per gli idrocarburi dei numeri successivamente decrescenti da 0,0048 per $C_7 H_{16}$ a 0,0034 per $C_{16} H_{34}$; per gli eteri degli acidi grassi ottiene poi dei numeri che diminuiscono da 0,0053 per $C_2 H_4 O_2$ a 0,0032 per $C_{16} H_{32} O_2$: invoca ancor qui l'associazione, ma è noto che nè gli idrocarburi nè gli eteri degli acidi grassi sono associati. Per gli acidi e gli alcool si hanno valori molto bassi, che il Traube non cita, e che condurrebbero a un valore medio di 0.0025. Se stando così le cose si possa dire che si verifica pei liquidi la legge di Gay-Lussac.

$$\text{Covolume molecolare } t = 24.5\,(1 + 0.00366\,t) = 0.0090\ T, \text{ g. cm.}$$

lascio a chi legge di giudicarne. Aggiungasi poi che per l'associazione si dovrebbero avere valori troppo piccoli, come si hanno per gli alcool e per gli acidi, non mai troppo elevati, per il coefficiente di dilatazione.

(1) Veramente mi sembra che l'espressione della legge di Avogadro sarebbe: Volume costante (quello che effettivamente occupa il gas) = Volume in cui si muovono le molecole + volume occupato dalle molecole (b); quindi V = costante = vol. intermolecolare + volume molecolare. In altri termini costante è il volume apparente totale, mentre, per i liquidi, il corrispondente valore V_m è incostante.

Come si debba utilizzare questa così detta legge di Avogadro estesa ai liquidi per determinare i pesi molecolari lo mostra il Traube in una successiva Memoria: *Molekularvolumetrische Methode der Molekulargewichtsbestimmung* (Berl. Ber., 29, 1023, anno 1896) nella quale anche modifica le costanti atomiche del bromo e del jodio, adottando il numero 17.7 pel primo e 21.4 pel secondo e introduce come decremento pel gruppo tiofenico la costante 11.4. Ecco ciò che dice il Traube:

« *Il peso molecolare è da determinarsi in modo che il volume molecolare* $\frac{m}{s}$ *sia uguale alla somma dei volumi atomici aumentata del covolume molecolare.*

Il covolume molecolare per la maggior parte delle sostanze è presso a poco costante, in media 25.9 c.c. a 15°.

Per le combinazioni associate (specialmente contenenti metile o ossidrile) il covolume molecolare è più piccolo del valore medio; i numeri oscillano per lo più tra i limiti 15 e 22.

Per combinazioni terziarie (ammine, composti con più atomi di alogeni, eteri a peso molecolare elevato) il valore del covolume invece è più grande di quello medio; i numeri oscillano tra 30 e 32 e in pochi casi eccezionali, per le ammine terziarie raggiungono anche valori più elevati.

Questo metodo non conduce sempre in nessun modo a resultati eleganti, ma è generalmente applicabile, estremamente semplice e sicuro.

Si rifletta che un raddoppiamento del peso molecolare avrebbe per conseguenza una differenza di 25.9 c.c. in media tra il volume molecolare trovato e quello calcolato:

Le più grandi deviazioni a causa della associazione ecc. raggiungono invece solo in casi eccezionali, del tutto isolati (ganz vereinzelten), 10 a 11 unità. »

Il vantaggio del metodo di calcolare del Traube rispetto a quello solito per le proprietà additive consisterebbe in questo: se si ammette

$$M_v = \Sigma n C$$

non si può in nessun modo decidere sul volume molecolare vero e quindi sul peso molecolare: infatti supponiamo di avere una combinazione $C_a H_b$: il volume molecolare sarà $\frac{M}{S} = a \times C + b \times H$: se supponiamo la molecola doppia $\frac{2M}{S} = 2a \times C + 2b \times H$; quindi non possiamo dir nulla. Col metodo del Traube avremmo nel 1° caso:

$$\frac{M}{S} = a \times C + b \times H + 25.9.$$

Nel 2°

$$\frac{2M}{S} = 2a \times C + 2b \times H + 25.9$$

mentre se il peso molecolare fosse M raddoppiando troveremmo

$$2a \times C + 2b \times H + 51.8$$

e se fosse 2M nell' ipotesi che fosse M troveremmo

$$a \times C + b \times H + 12.9.$$

È evidente tra le altre cose che la regola del Traube non permette a due combinazioni polimere di avere una il volume molecolare esattamente multiplo dell' altra, come pure è evidente che data l' oscillazione dei covolumi in molti casi non potremo decidere nulla. Ma di ciò diremo meglio a suo tempo.

Fisica. — *Ricerche sull'azione delle radiazioni attive sulla natura della scarica.* Nota del dott. A. Sella, presentata dal Socio Blaserna.

La distanza esplosiva, cioè la massima distanza fra gli elettrodi di uno spinterometro, per la quale scocca una scintilla, quando essi vengano portati ad una determinata differenza di potenziale, dipende, come è noto, da un grande numero di circostanze, tra le quali in misura molto spiccata dall' essere l' uno o l' altro dei due elettrodi, a seconda dei casi, illuminato da radiazioni ultraviolette o Röntgen. Così mentre coll' illuminare il polo negativo per distanze piccole ed elettrodi a grande raggio di curvatura, si allunga la distanza esplosiva, illuminando il polo positivo per distanze grandi ed elettrodi piccoli, la distanza esplosiva diminuisce (vedi A. Sella e Majorana, Rend. Acc. Lincei, V, 1, pag. 323, 1896).

Ma l' azione di quelle radiazioni attive non si fa sentire solo in quanto essa può provocare od impedire la produzione della scintilla, ma anche nell' alterare la natura della scarica stessa, quando si regoli la distanza esplosiva in modo che la scintilla scocchi in ogni caso.

Così Hertz (Wied. Ann. 34, pag. 168, 1888) nel corso delle sue ricerche sulla propagazione delle onde elettriche aveva notato che scompare la scintilla nel risuonatore, appena si illumini la scintilla dell' oscillatore con luce a piccola lunghezza d' onda, cioè accendendo in vicinanza di quella un pezzo di filo di magnesio od un arco voltaico, ovvero esponendola all' azione delle radiazioni emananti da un' altra scintilla di scarica.

E. Wiedemann ed Ebert (Wied. Ann. 33, pag. 241, 1888) studiarono in dettaglio le alterazioni qualitative del carattere della scarica nel circuito di chiusura di una macchina elettrostatica, quando si illumini con luce proveniente da un arco voltaico il tratto di scintilla inserito nel circuito. Così facendo passare la scarica in un tubo di Geissler essi trovarono che quando la luce ultravioletta dell' arco agisce sul polo negativo della scintilla, si ha nel tubo quella che si chiama la scarica normale, cioè eguale a quella che si avrebbe sopprimendo il tratto di scintilla, diversamente da quando non

c'è l'azione della luce ultravioletta; avendosi da una volta all'altra grandi differenze nella luminosità del tratto capillare del tubo di Geissler, come pure nelle luci anodiche e catodiche di questo. Inserendo inoltre nel circuito un telefono, essi notarono a scintilla illuminata un suono puro e netto con altezza ben definita, a scintilla non illuminata invece più che un suono, un rumore, e ciò a parte il cambiamento di altezza da una volta all'altra dovuto al diverso numero di scintille scoccanti nell'unità di tempo.

Gli stessi autori poi (Wied. Ann. 48, pag. 521 e 49, pag. 2, 1893) mostrarono come la luce ultravioletta agendo sopra la scintilla di un circuito primario aumenti lo smorzamento delle oscillazioni nel risuonatore. Così sono a ricordarsi le esperienze di Elster e Geitel (Wied. Ann. 57, pag. 401, 1896) sull'influenza della luce ultravioletta sulla forma della scarica di una macchina elettrostatica ad influenza.

Finalmente in una pubblicazione di Sella e Majorana (Rend. dei Lincei, vol. V, pag. 389, 1896) venne mostrato con numerose esperienze che se il circuito di scarica di un rocchetto d'induzione si divide in due rami, contenente l'uno un tubo di Crookes e l'altro un tratto di scintilla, si hanno profonde alterazioni della scarica nei due rami, quando si illumini il tratto di scintilla coi raggi Röntgen generati dal Crookes stesso o con raggi ultravioletti; e che queste alterazioni si invertono, secondo se la distanza e le dimensioni degli elettrodi sono tali da corrispondere ad un'azione favorente od impedente delle radiazioni attive.

Questi risultati di carattere qualitativo mi invogliarono ad affrontare la questione di determinare con misure quantitative l'influenza dell'illuminazione del tratto di scintilla sulla natura della scarica e volli dapprima cercare in quale senso e con quali metodi si potesse tentarne la soluzione. I risultati che ora espongo sono perciò da considerarsi più che altro come frutto di esperienze intese a ricercare l'attendibilità di essi metodi e la loro utilità dal punto di vista propostomi. E giova premettere che sinora mi sono occupato solo del caso, in cui la disposizione sperimentale corrisponde ad un'azione favorente della radiazione, in cui il polo, che importa sia illuminato, si è il negativo.

Supponiamo che ad una scarica si offrano due vie, cioè un filo metallico avente resistenza induttiva ed un tratto di aria p. e. quello compreso fra gli elettrodi di uno spinterometro. Se la scarica è rapidamente oscillatoria è noto che l'ostruzione prodotta dalla resistenza induttiva è tale che si ha il passaggio di una scintilla nello spinterometro; la scarica si divide allora nei due rami derivati e si hanno delle ricerche sul modo con cui avviene questa ripartizione, quando si variino le condizioni, per così dire, dei due rami (Cardani, Nuovo Cimento, 3, 36, pag. 142, 1894).

Mantenendo ora costante ogni cosa nei due rami, è naturale pensare che il valore relativo dell'energia assorbita dai due rami nell'atto della scarica

varierà coll' illuminare o non il tratto di scintilla mediante radiazioni attive. Ed un modo semplice di verificare la cosa consiste nel misurare il riscaldamento del filo nell' un caso e nell' altro, purchè si abbia una disposizione sperimentale, la quale assicuri che l' energia totale che si sviluppa nei due rami resta costante.

I due elettrodi di una macchina elettrostatica ad influenza sieno riuniti colle armature, che diremo primarie, di due condensatori. Le armature secondarie vengono collegate da un circuito, che comprende due rami in derivazione, cioè lo spinterometro *PP* e la resistenza induttiva *F*, di cui si è detto prima.

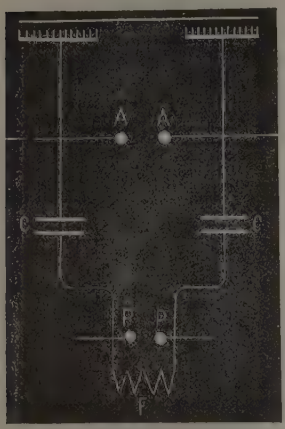


Fig. 1.

Se ora facendo funzionare la macchina la differenza di potenziale fra le due armature primarie si eleva al punto che scocchi una scintilla in uno spinterometro *SS* ad esse collegato, allora si avrà pure una scarica nel circuito chiuso sulle armature secondarie.

Mantenendo ora fissa la distanza fra gli elettrodi dello spinterometro *SS* ed operando con tutte le necessarie cautele affinchè la scintilla scocchi per una determinata ed invariata differenza di potenziale, si può essere certi che l' energia di carica dei condensatori resta costante e quindi anche l' energia consumata dalla scarica che ha luogo nel circuito secondario.

D' altra parte la funzione di illuminare con luce ultravioletta la scintilla passiva viene riempita dalla scintilla *AA* stessa, che potremo quindi chiamare l' attiva.

Non resta quindi che di misurare la quantità di calore svolta per la scarica nella spirale *F* a seconda dei casi, cioè quando la scintilla passiva *PP* è colpita o non dalle radiazioni emananti dalla scintilla attiva *AA*.

Nelle prime esperienze presi una macchina ordinaria di Holtz a due dischi, con cui caricavo nel modo sopra descritto due bocce di Leyda di media grandezza; la scintilla attiva era fornita dall' eccitatore stesso, che è unito alla macchina. La scintilla passiva scoccava fra gli elettrodi di uno spinterometro di precisione, in cui cioè la distanza dei due elettrodi poteva venire variata con una vite micrometrica. La spirale *F* formata da un sottile filo di argentana era immersa in un cilindro di vetro chiuso, ripieno di petrolio e munito di un tubo capillare destinato a svelare cogli spostamenti della estremità della colonna liquida nel capillare le variazioni di volume avvenute nel liquido per il riscaldamento comunicatogli dal filo nell' atto delle scariche; dunque esattamente il termometro del Cardani (l. c. e Memorie successive

nel Nuovo Cim.) adoperato pure dal Magni (Nuovo Cim., IV, 4, pag. 321, 1896); ed identico era pure il modo di osservare e di tenere conto delle variazioni dovute all' influenza di temperatura dell' ambiente.

Immediatamente il fenomeno, che io ricercava, comparve molto nettamente; la quantità di calore svolta nella spirale era per uno stesso numero di scariche molto minore, quando la scintilla passiva veniva illuminata, che non quando si interponeva uno schermo opaco ai raggi ultravioletti fra le due scintille; da cui si poteva appunto concludere essere avvenuta una variazione nella ripartizione di energia consumata nei due rami.

Ma per misurare con precisione la quantità di calore svoltasi nel tubo calorimetrico bisogna che il numero delle scariche sia ragguardevole, ove non si voglia crescere di molto la capacità delle boccie o la distanza esplosiva nello spinterometro principale, rendendo allora necessario l' uso di una macchina ad influenza assai più potente, che io non avevo a mia disposizione. Per cui, date le mie condizioni, preferii di cercare una disposizione, che mi permettesse di riconoscere e di misurare il fenomeno con una scarica sola; e quindi di sensibilizzare il calorimetro. D' altronde operando con una scarica sola è possibile che si ottenga una maggiore precisione per il fatto noto che quando si lasciano scoccare a breve intervallo l' una dall' altra parecchie scintille successive, le ultime non hanno più luogo per una differenza di potenziale eguale a quella delle prime; ed è inoltre raccomandabile di ripulire gli elettrodi dopo ogni scarica.

Nell' apparecchio calorimetrico sopradetto, la quantità di calore svolta nel filo viene misurata dal corrispondente aumento di volume prodotto nel liquido che lo circonda ed a cui esso cede il suo calore. Questo aumento di volume è indipendente, come si vede subito, dalla quantità di liquido adoperata; ma passando da una sostanza ad un' altra, il rapporto fra i due aumenti di volume è dato da $\frac{\alpha' dc}{\alpha d' c'}$, in cui α ed α', d e d', c e c' sono rispettivamente i coefficienti di dilatazione, le densità, i calori specifici a pressione costante delle due sostanze. Si vede quindi senz' altro l' enorme vantaggio che si ottiene operando con aria invece che con petrolio e separando l' aria interna dall' esterna con una colonnetta liquida.

Si cade così in un apparecchio che con quello del Riess ha molta analogia, ma se ne differenzia in quanto con esso si misurano aumenti di volume a pressione costante, mentre in quello del Riess si misurano piuttosto aumenti di pressione a volume costante. Se adesso le dimensioni del recipiente, ossia la massa d' aria chiusa, non importano, si dovrà fissare quelle coi seguenti criterî; il recipiente non dovrà essere troppo piccolo, perchè allora si ha la causa di errore, che si scalderanno pure le pareti di esso; non dovrà essere troppo grande; o la forza, cioè la differenza di pressione, che spinge la bolla liquida nel tubo capillare, diventa troppo debole. La piccolezza poi della

sezione del tubo capillare raggiunge presto un limite a causa delle forze capillari, ed a causa del troppo lento movimento dell' aria che avverrebbe nel tubo stesso.

Un apparecchio del genere ora descritto sarebbe però talmente sensibile alle variazioni della pressione barometrica, da non potere servire. Le variazioni lente della pressione barometrica e le variazioni della temperatura potrebbero essere ridotte a non influire sui movimenti della bolla, se si mettesse in comunicazione il recipiente interno coll' aria esterna mediante un tubo a sezione piccolissima (un tubo termometrico eventualmente stirato alla fiamma) e se in qualche modo si provvedesse, che ci sia una piccola forza, che tenda a mantenere la bolla in una posizione fissa, giacchè attraverso a quel tubo sottile si eguaglierebbero le pressioni interna ed esterna, mentre le variazioni rapide di pressione dovute al repentino riscaldamento del filo in una scarica agirebbero solo sulla bolla. Ma è noto che si hanno continuamente nell' aria atmosferica (sopratutto quando soffia un po' di vento) delle variazioni assai brusche nella pressione barometrica, come risulta, p. es., dalle ricerche di Langley sulle pulsazioni del vento o dagli studî di Hefner-Altneck, che per registrare le variazioni rapide della pressione barometrica ha appunto costruito un apparecchio simile in ogni cosa a quello che ora descriviamo.

Se ora la bolla, che limita l' aria contenuta nel recipiente, invece di essere in contatto con l' aria esterna è in contatto con l' aria di un altro recipiente chiuso; allora è chiaro che sebbene la sensibilità venga a diminuire, pure gli spostamenti della bolla daranno sempre una misura del calore svolto nel filo. Ed in questo modo lo strumento sarà sottratto alle variazioni della pressione atmosferica.

Volendolo pure sottrarre alle variazioni della temperatura, sarà bene che i due recipienti, il calorimetrico propriamente detto e quello di contrasto, per così dire, sieno sensibilmente eguali, affinchè seguendo così gli involucri dei due recipienti nella stessa misura la temperatura dell' ambiente, avvenga una compensazione.

Però l' apparecchio così costruito presenterebbe ancora l' inconveniente che la bolla una volta spostata torna troppo lentamente alla sua posizione primitiva corrispondentemente al lento raffreddarsi del recipiente e quindi, a meno di dare una grande lunghezza al cannello, non è comodo fare delle letture successive.

Mettiamo invece entrambi i recipienti in comunicazione coll' aria esterna mediante capillari sottilissimi; la pressione interna si eguaglierà lentamente coll' esterna nei due recipienti e si potrà anche ottenere che durante il raffreddamento del recipiente la bolla non si sposti; conviene quindi introdurre una leggera forza che riconduca sempre la bolla allo stesso punto, ciò che è possibile grazie ai tubi capillari che fanno comunicare l' aria dei recipienti coll' esterno.

Ecco la disposizione finale adottata in queste mie esperienze preliminari. Il recipiente V_1 di litri 5,5 contiene la spirale metallica e comunica mediante un cannello lungo 30 cm. e del diametro di mm. 0,6, che ha un lungo tratto orizzontale, coll' identico recipiente V_2. I due capi della spirale sono saldati a due grossi fili di rame, che entrano con chiusura ermetica mediante ma-

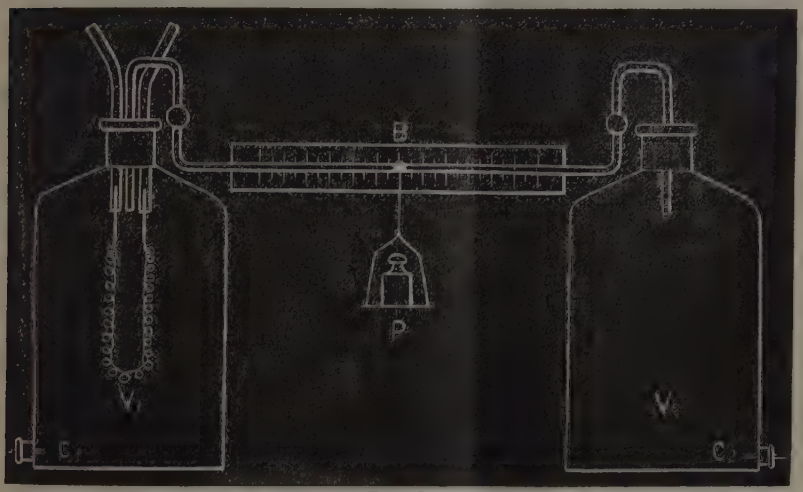


Fig. 2.

stice in due cannelli di vetro aperti all' esterno, in cui si può versare del mercurio ed inserire poi la spirale nel circuito di scarica. Nel cannello è mobile una bolla di alcool, i cui spostamenti possono venire letti sopra una scala lineare situata posteriormente. In mezzo è attaccato un filo, che porta un piccolo peso P destinato a dare una leggerissima curvatura in basso a tutto il cannello. affinchè la bolla tenda a porsi sempre nella medesima posizione. C_1 e C_2 sono i due tubi capillari sottilissimi che permettono, come abbiamo spiegato, una comunicazione molta lenta coll' atmosfera esterna.

Quanto al resto della disposizione sperimentale è a ricordare che adoperai ora due condensatori composti ciascuno di due grosse bocce in quantità aventi una capacità dell' ordine di 5000 unità elettrostatiche. Lo spinterometro principale comunicava mediante grossi fili colle armature interne (primarie), ed il tratto di scintilla era con ogni cura difeso da cause che potessero influire sul potenziale di scarica ed in modo che non *vedesse* alcun tratto del circuito di scarica scoperto, onde impedire le azioni secondarie degli effluvî. Parallelamente a questo spinterometro c' era lo spinterometro passivo; ad una distanza di 20 cm., in modo che si potesse interporre uno schermo, opaco alle radiazioni ultraviolette e che non perturbasse colla sua presenza le scintille.

Finalmente le dimensioni dei conduttori dalle armature secondarie ai due circuiti derivati erano tali che la somma delle energie consumate in questi ultimi restasse sensibilmente costante anche variando le condizioni di uno di questi.

Delle molte serie fatte riporterò qui solo una con distanza esplosiva nel primario costantemente di 16 mm. Gli elettrodi dello spinterometro primario erano palline di ottone del raggio di 11 mm.; gli elettrodi del secondario palline di ottone del raggio di 14 mm.; (d) indica la distanza esplosiva secondaria; le osservazioni, fatte alternativamente con o senza schermo sono riportate in linee orizzontali ed i numeri rappresentano in millimetri gli spostamenti della bolla.

La spirale era costituita da un filo di platino lungo 2 metri, spesso mm. 0,1, ed avvolta in un centinaio di spire. Si faceva avvenire una scarica facendo girare lentamente la macchina, poi si attendeva che la bolla fosse ritornata alla sua posizione primitiva:

$d=1$	senza schermo	21	21	21	20,5	20,5	22	22	20	21	21	media	21
	con »	26	25	24	22	25	22	26	25	24	22	»	24,1
$d=2$	senza schermo	23	23	23	23	24	22	22	24	23	23	media	23
	con »	27	27	26	26	28	27	25	28	28	28	»	27
$d=3$	senza schermo	25	25	25	24	24	24	25	24	25	24	media	24,5
	con »	28	29	28	30	31	30	29	30	30	30	»	29,5
$d=6$	senza schermo	46	46	46	47	46	45	46	46	46	46	media	46
	con »	61	62	62	62	61	61	62	62	61	61	»	61,5
$d=8$	senza schermo	75	74	74	74	73,5	75	73	74	75	74	media	74,2
	con »	125	124,5	124	125,5	125,5	124	125	124,5	125,5	125	»	124,9

Come si vede dai numeri riportati ed il cui andamento si copre con quelli forniti da altre serie fatte variando la sostanza esplosiva anche nello spinterometro primario, cambiando natura delle palline, spirale, ecc., ecc., l'azione della luce ultravioletta sulla scintilla influisce in misura grandissima sopra la distribuzione della scarica nei due rami, sopratutto quando la distanza esplosiva si avvicina alla massima. Più non si può concludere per ora dalle cifre riportate, poichè per giungere a conclusioni definite, bisognerà sceverare tutti i fattori del fenomeno, studiare partitamente l'influenza delle condizioni, sia generali del circuito come p. e. capacità, resistenze, autoinduzioni di tutte le parti, sia le speciali cioè p. e. sino a che punto è battuto dalle radiazioni attive il punto dell'elettrodo negativo dello spinterometro secondario, da cui parte la scintilla, ecc.; come pure fare uno studio sperimentale accurato del calorimetro proposto. Ma ho creduto non privo di interesse il comunicare questi primi risultati.

Giova ancora fare osservare che si potrebbe adoperare il calorimetro in modo differenziale, ponendo p. e. il ramo contenente la scintilla nel secondo

recipiente V_2, che avesse una parte delle sue pareti trasparente ai raggi ultravioletti.

Oltre che dal punto di vista della ripartizione dell'energia di scarica nei rami derivati di un circuito, ho intrapreso anche uno studio quantitativo per determinare lo smorzamento nelle oscillazioni prodotto dall' illuminazione con radiazioni attive della scintilla dell' oscillatore. Il metodo tenuto è quello svolto dal Bjerknes, il quale riconduce la determinazione del decremento logaritmico a misure dell'effetto integrale elettrico nel risuonatore. Le mie ricerche non sono ancora terminate, ma ci tengo a rendere noto che il metodo si presta assai bene e le deviazioni elettrometriche si mostrano estremamente sensibili alle perturbazioni generate dalle radiazioni attive.

Fisica. — *Influenza della trazione sulla torsione* (1). Nota dei dott. M. Cantone ed E. Michelucci, presentata dal Socio Blaserna.

Il sig. Tomlinson nel suo pregevole lavoro: *The influence of stress and strain on the action of physical forces,* si è occupato fra l' altro dell' influenza che esercita la trazione sui fili metallici contorti permanentemente, ed ha trovato che non tutte le sostanze si comportano allo stesso modo, sebbene per lo più si avesse con la trazione un aumento dell' angolo di cui era torto il filo, ed una diminuzione in valore assoluto presso a poco uguale quando il carico era soppresso. Egli cercò di spiegare il fatto ammettendo che per lo stiramento del corpo, già deformato dai pesi torcenti, nelle due direzioni di massima e minima dilatazione risultino le lunghezze alterate non nello stesso rapporto, ma in alcuni casi nel senso corrispondente ad uno scorrimento maggiore ed in altri in senso opposto.

Indipendentemente da qualunque interpretazione teorica del fenomeno a noi è parso che la questione meritasse un esame più esteso, interessando di vedere se una influenza della stessa natura di quella trovata dal Tomlinson per le torsioni permanenti, si avesse anche collo temporarie.

Ben è vero che in questo studio una grave difficoltà si presenta, in ispecie usando metalli molto pastosi; vogliamo parlare dell' azione disturbatrice che potrebbe derivare dalla elasticità di seconda specie. È da pensare infatti che l' applicazione dei pesi necessari a produrre il carico di trazione, dando luogo d' ordinario a qualche scossa nel filo, possa fare ricomparire gli effetti di quelle azioni anche quanto sembra raggiunto l' equilibrio definitivo delle particelle. Però non è del tutto esclusa la possibilità di avere risultati i quali permettano di fare un apprezzamento sicuro sulla natura del fenomeno, se si ha cura di esercitare gli sforzi di trazione gradatamente e senza produrre scosse.

Questo non si può garentire in modo assoluto, giacchè, pur servendosi per la trazione dell' afflusso dell' acqua in un recipiente attaccato al filo, non

(1) Lavoro eseguito nel laboratorio di fisica della R. Università di Palermo.

si è autorizzati a dire *a priori* che i leggieri tremiti dovuti al liquido che giunge nel serbatoio non generino le azioni susseguenti di cui avanti si parlava; tuttavia noi abbiamo il mezzo di assicurarci che si è operato nelle condisioni opportune, se arriviamo ad ottenere che colla detrazione si producano effetti in senso opposto e quasi eguali in grandezza a quelli avuti con la trazione, imperocchè se la causa disturbatrice che ci preoccupa è così grande da mascherare in tutto o in parte l' influenza in esame, si dovrebbe avere sia alla trazione che alla detrazione un aumento dell' angolo di torsione; non potendo nel secondo caso mancare quelle scosse che mettono in giuoco l' elasticità di seconda specie.

Per ciò che riguarda l' indole teorica del problema, è da notare che con la trazione variano le dimensioni del filo, ed in modo da dovere conseguire un aumento dell' angolo di torsione in una misura facile a prevedere; ma bisogna tener presente che il comportamento elastico reale dei metalli non è quale d' ordinario si suppone, vuoi per un probabile difetto di isotropia, vuoi per la nota deviazione della legge di Hooke, onde non recherà meraviglia se i risultati dell' esperienza, per l' ordine di grandezza o per il senso delle variazioni, saranno diversi da quelli che si dovrebbero avere per le modificate dimensioni.

Disposizione sperimentale e metodo tenuto nella ricerca. — L' apparecchio è quello stesso adoperato da uno di noi per altro genere di esperienze (1). Il filo da cimentare era saldato agli estremi a due cilindri di ottone dei quali il superiore veniva assicurato da una mensola, l' altro si collegava mediante viti ad un pezzo portante una puleggia con due gole per esercitare gli sforzi di torsione nei due sensi e nella parte più bassa una ruota d' ottone la cui periferia è divisa in gradi e mezzi gradi.

Ad evitare che il filo si flettesse sotto l' azione degli sforzi torcenti, il cilindro inferiore passava attraverso un foro praticato in una lastra di ottone fermata al muro. Di questa si poteva fare a meno quando non occorreva esercitare sforzi di torsione ora in un senso ora nell'altro; poichè in tal caso, avvolgendo i fili sulla puleggia nello stesso verso ed usando ogni volta pesi uguali dalle due parti, veniva ad eliminarsi la flessione del filo in esperimento.

Al disotto della ruota che portava la graduazione circolare era attaccato un recipiente della capacità di litri quindici, dove si faceva venire l' acqua per esercitare la trazione a mezzo di un sifone che lo collegava con un altro recipiente situato alla stessa altezza e tenuto fisso.

Provocando una differenza di livello del liquido di questi due vasi, col movimento opportuno di un terzo serbatoio in comunicazione con quello dei

(1) M. Cantone, *Influenza della torsione sul magnetismo del nichel.* Nuovo Cimento, vol. V.

precedenti che restava fisso, si aveva l'effetto voluto senza produrre scosse sensibili.

Per vedere quale parte avesse nel fenomeno il fatto che colla trazione variano le dimensioni del corpo (1), al pezzo di attacco superiore ne veniva saldato un altro dello stesso metallo che portava alla parte terminale un indice in guisa da potersi riferire la posizione di questo al bordo di un pezzetto di stagnuola attaccato al filo in esame per mezzo di un cannocchiale munito di micrometro oculare. Con una scala graduata in millimetri posta accanto alla mira si determinò una volta per tutte il valore di una divisione del tamburo.

Le misure degli angoli di torsione si sono fatte direttamente sul disco graduato servendosi di un secondo cannocchiale, ed assumendo come linea di riferimento il filo del reticolo che in esso si aveva. Per le variazioni dell'angolo dovute al peso tensore, occorrendo una maggiore sensibilità, abbiamo tratto profitto dal metodo dello specchio e scala, e poichè la posizione dello specchio doveva essere cambiata quando si passava da un peso torcente al successivo, si è attaccato lo specchio stesso ad una delle facce di un piccolo parallelepipedo che si adattava sulla puleggia, orientandolo opportunamente perchè si avesse l'immagine della scala nel campo del cannocchiale.

Le esperienze procedevano come ora verremo ad indicare. Si cominciava coll'esercitare la trazione sul filo non deformato, e per lo più non si avevano in questo caso tanto alla carica che alla scarica variazioni nella lettura fatta per mezzo dello specchio. Ma se la bocca di efflusso del sifone era vicina alle pareti del recipiente, si generava un moto di rotazione del liquido in un senso o nell'altro a seconda che il peso tensore cresceva o decresceva, moto che come è naturale si comunicava in parte al serbatoio, donde una causa di errore. Bastava per eliminarla che si portasse l'estremo del sifone nella parte centrale del recipiente, e così fu sempre fatto.

Per quanto riguarda l'influenza della trazione sulla torsione temporaria si operò nelle ricerche preliminari nel seguente modo: applicato il primo peso torcente e determinata la posizione del cerchio graduato rispetto alla mira si poneva a posto lo specchio sulla puleggia, e si notavano le letture sulla scala e quelle fatte al micrometro oculare prima della trazione, in seguito a questa e dopo il ritorno dell'acqua al livello primitivo. Le stesse operazioni si ripetevano per le successive torsioni prodotte in principio con pesi crescenti e poi con pesi decrescenti.

Però in tal modo si avevano risultati poco regolari, in quanto, anco operando entro limiti di deformazione piuttosto ristretti e con fili poco pastosi,

(1) Le variazioni del raggio si potevano dedurre in modo approssimato da quelle di lunghezza, supponendo il coefficiente di Poisson uguale ad $1/4$.

si producevano sia alla trazione che alla detrazione aumenti dell'angolo di torsione, e, sebbene nel secondo caso l'effetto fosse meno marcato che nel primo e si avesse per ciò un accenno ad una influenza dello stiramento sulla torsione, pure nessuno apprezzamento sicuro poteva farsi sull'entità del fenomeno che formava l'oggetto della nostra ricerca.

Il particolare di cui ora ci siamo occupati, per la circostanza che si verificava quando nessuna traccia di elasticità di seconda specie si rendeva palese dopo l'applicazione del peso torcente, dava a pensare che l'assetto delle particelle nel filo contorto non fosse del tutto stabile e che per il meccanismo stesso della trazione e della detrazione dovessero provocarsi spostamenti ulteriori nell'interno del corpo. E questo sospetto sorgeva spontaneo per i fatti osservati da uno di noi [1], fatti che avevano mostrato appunto la difficoltà di raggiungere condizioni stabili in un primo ciclo di deformazioni; e poichè nei citati lavori si ebbe modo di accertare che ad un assetto definitivo si arrivava ripetendo più volte i cicli, è venuta a noi l'idea che fosse utile produrre nel filo questa *accomodazione* per ottenere risultati più regolari.

L'esperienza mostrò che non c'ingannavamo, poichè, quando per ogni peso torcente invece di limitarsi ad una sola trazione se ne producevano parecchie di seguito tutte dello stesso valore, già alla seconda si avevano con la scarica deviazioni alla scala in senso opposto a quelle relative alla carica, e bastava una terza e qualche volta una quarta applicazione del peso tensore per ottenere coll'uscita dell'acqua dal recipiente il ritorno alla lettura fatta avanti l'ultima trazione.

A questo si è potuto arrivare coi metalli meno pastosi, anche senza ridurre di molto la grandezza delle deformazioni, senonchè col rame e con l'argento per ottenere una completa accomodazione si riconobbe la necessità di portare entro limiti assai ristretti i valori del carico tensore e dei pesi torcenti. Si credeva così di poterci spingere all'alluminio ed allo zinco, però ci si dovette convincere che per la natura del nostro apparecchio non era consentito di estendere di tanto il campo della ricerca.

Ci contentammo quindi di cimentare fili di ferro, nichel, ottone, rame ed argento nello stato ricotto, e gli ultimi due anche nello stato crudo.

I campioni usati avevano tutti presso a poco la lunghezza di trentacinque centimetri ed il diametro di due millimetri; ci dispensiamo perciò dall'indicare le dimensioni dei fili nella esposizione dei risultati, tanto più che le piccole differenze da un campione all'altro non erano per l'indole del lavoro tali da essere posti in rilievo.

Risultati delle esperienze. — Seguono i risultati delle esperienze nelle annesse tabelle, dove si denota con π il carico tensore in grammi, con T

(1) V. Rend. Accad. dei Lincei, vol. II, 2° sem., p. 386. Nuovo Cimento, vol. IV, p. 296.

l'angolo di torsione, con δ e δ_1 le variazioni definitive di T alla trazione e alla detrazione, ottenute col processo di accomodamento avanti indicato ed espresse in divisioni della scala (1), con Δl in fine l'allungamento dovuto al peso tensore e dato in parti del tamburo del micrometro oculare, ossia all' incirca in *ottantamillesimi* della lunghezza dei varî campioni. Per limitare quanto più fosse possibile lo spazio destinato alle tabelle invece di segnare per ogni valore di T quello corrispondente del peso torcente, ho notato in testa a ciascuno dei quadri relativi alle diverse serie di esperienze il carico torcente massimo che indico con P_1; avvertendo poi che i pesi coi quali si produceva la torsione stavano come 1, 2, 3, 4, 3, 2, 1 si comprende che col valore dato di P_1 si poteva fare a meno della colonna dei pesi torcenti.

Essendosi compiute per taluni fili delle serie speciali allo scopo di estendere la ricerca alle torsioni permanenti elevate, riportiamo anche i risultati di queste serie osservando che nelle tabelle ad esse relative i valori entro parentesi indicano i pesi che provocano le torsioni permanenti.

T	δ	δ_1	Δl	T	δ	δ_1	Δl	P	T	δ	δ_1	Δl
Fe_V *ric.* π=2700 P_1=80				Fe_V *ric.* π=5500 P_1=80				Fe_V *ric.* π = 5500 P_1 = 80				
0.0	0,1	0,0	8	2.0	0,3	— 0,2	19		2.7	2,3	— 2,1	19
2.14	1,3	— 1,2	7	4.15	3,7	— 3,4	16		4.15	4,2	— 4,1	17
5.20	2,4	— 2,3	7	6.10	6,5	— 6,6	14		6.8	6,5	— 6,4	14
8.8	4,1	— 3,9	5	7.45	9,3	— 9,0	10		7.52	8,9	— 8,4	12
11.40	5,9	— 5,5	8	9.40	13,5	— 13,0	8		9.35	13,7	— 12,5	11
9.2	2.6	— 2,5	7	7.55	9,9	— 9,8	9		7.55	8,5	— 8,3	11
6.9	1,3	— 1,2	8	6.14	8,0	— 7,5	10		6.10	7,2	— 7,0	15
2.30	1,3	— 1,3	9	4.20	5,2	— 4,9	14		4.15	5,2	— 4,8	19
0.40	— 5,6	4,5	—	2.8	— 3,1	3,5	17		2.10	— 4,2	4,0	16
Fe_{VI} *ric.* π=2700 P_1=200				Fe_{VI} *ric.* π=5500 P_1=200				Fe_{VI} *ric.* π = 5500				
0.5	0,8	— 0,9	12	0.20	1,2	— 1,1	18		deform.		perman.	
2.45	5,6	— 5,5	10	3.10	7,3	— 7,1	18	(100)	0.25	0,6	— 0,3	16
5 30	8,9	— 8,5	9	6.15	10,6	— 10,5	15	(200)	0.30	0,9	— 0,7	18
8.25	12,1	— 11.8	7	9.0	14,4	— 13,9	13	(300)	0.35	0,3	— 0,2	16
11.20	16,1	— 15,8	8	11.45	17,3	— 17,1	13	(400)	0.37	1,4	— 1,3	13
8.30	10,6	— 10,4	8	9.10	13,7	— 13,4	17	(600)	0.40	— 1,3	1,0	15
5.32	8,6	— 8,3	10	6.20	9,3	— 9,0	17					
2.50	6,7	— 6,5	9	3.20	6,4	— 6,4	18					
0.20	— 3,7	4,0	11	0.30	0,4	— 0,9	17					
Ni_{III} *ric.* π=5500 P_1=200				Ni_{III} *ric.* π=5500 P_1=200				Ni_{IV} *ric.* π = 5500				
0.0	0,1	— 0,1	10	0.50	— 1,4	1,4	11		deform.		perman.	
4.30	— 1,7	1,5	11	5.0	— 1,6	1,7	14	(200)	1.10	— 4,0	3,7	11
9.0	— 2,7	2,9	12	9.28	— 2,4	2,5	15	(400)	2.5	— 4,7	5,0	8
13.15	— 2,1	2,3	16	13.54	— 1,1	1,0	16	(600)	12.35	— 6,3	5,9	10
18.10	— 0,3	0,0	14	18.15	2,4	— 2,6	17					
14.5	— 2,7	2,6	13	14.15	— 2.6	2,4	15					
9.40	— 1,3	1,2	11	9.55	— 1,9	2,0	12					
5.20	— 2,2	2,0	10	5.30	— 2,9	2,5	10					
0.50	— 3,9	3,7	9	1.0	— 2,8	2,3	10					

(1) Una divisione della scala corrisponde a minuti primi 0,7.

T	δ	δ_1	Δl	T	δ	δ_1	Δl	P	T	δ	δ_1	Δl
Ni_{IV} *ric.* π=5500 P_1=80				Ni_{IV} *ric.* π=2700 P_1=80				Ni_{IV} *ric.* π=5500 P_1=200				
—	0,1	0,0	5	0.10	— 3,7	3,8	8		0.5	— 2,2	2,1	13
1.50	— 0,7	0.6	6	1.40	— 3,1	2,9	10		4.25	— 1,3	1,3	14
3.35	— 0,6	0,4	7	3.35	— 2,8	— 2,4	12		8.15	— 1,6	1,6	16
5.0	0,1	0,0	7	5.0	— 1,2	1,4	13		12.18	— 1,4	1,1	17
6.35	0,6	— 0,5	9	6.35	— 0,8	0,6	14		16.30	— 0,4	0,4	18
5.9	0,2	— 0,2	8	5.10	— 1,5	— 1,3	12		12.35	— 1,4	1,3	16
4.0	— 0,8	0,9	6	3.40	— 2,7	2,7	10		8.40	— 1,9	1,9	13
1.55	— 1,6	1,5	5	2.30	— 3,6	3,3	9		4.45	— 1,9	1,9	12
0.10	— 2,2	2,5	5	0.10	— 2,5	3,0	8		0.40	— 4,1	3,6	10
Ot_{IV} *ric.* π=2700 P_1=80				Ot_{IV} *ric.* π=5500 P_1=80				Ot_{IV} *ric.* π = 5500				
									deform. perman.			
—	0,0	— 0,1	8	0.50	0,3	— 0,3	13					
4.35	3,9	— 3,9	10	4.40	5,3	— 5,0	12	(25)	0.21	— 6,2	6,3	20
9.50	7,3	— 7,8	10	9.52	11,7	— 11,6	9	(50)	2 5	— 5.0	5,0	15
15.15	14,7	— 14,5	7	15.38	17,9	— 17,7	8	(75)	8.15	— 4,0	4,0	10
21.50	21,0	— 20,9	6	22.20	25,1	— 25,0	8	(100)	28.30	— 9,0	9,0	—
17.15	12,2	— 12,0	8	17.24	14,5	— 13,7	10					
12.13	9,8	— 8,3	10	12.35	10,1	— 9,8	13					
7.10	3,6	— 3,4	12	6.10	4,0	— 3,7	15					
1.13	0,1	— 0,1	9	1.10	0,2	— 0,1	15					
Cu_V *crudo* π=2700 P_1=120				Cu_V *crudo* π=2700 P_1=80				Cu_V *crudo* π=2700				
0.32	1,1	— 0,9	11	0.37	1,9	— 2,0	14		deform. perman.			
6.37	1,6	— 1,3	8	4.17	2,2	— 2,0	13	(100)	1.17	1,0	— 0,5	11
15.4	14,5	— 15,9	8	8.37	2,9	— 2,9	9	(200)	3.22	4,3	— 5,1	12
23.59	15,7	— 9,1	7	13.17	5,1	— 5,0	11	(300)	9.59	— 11,1	10,4	9
16.17	9,6	— 9,7	9	17.59	14,5	— 13,9	11	(400)	43.4	— 1,9	— 2,9	8
7.55	2,5	— 2,5	13	13.52	4,3	— 4,1	14					
1.24	0,9	— 0,8	10	8.55	3,5	— 3,0	12					
				4.52	1,3	— 1,4	13					
				0.59	1,5	— 1,2	13					
Cu_V *ric.* π=1000 P_1=40				Cu_V *ric.* π=1000 P_1=40				Cu_{VII} *ric.* π=1000				
0.0	0,0	0,0	11	0.0	0,0	0,0	15		deform. perman.			
1.50	7,5	— 7,0	12	1.26	8,0	— 7,5	15	(10)	0.21	4,3	— 4,1	11
3.40	10,5	— 10,5	6	3 34	13,5	— 13,1	13	(20)	0.28	5,8	— 5,6	11
6.0	15,0	— 15,0	8	6.17	15,8	— 15,3	13	(30)	1.43	7,6	— 6,9	12
8.15	25,6	— 25,6	11	8.35	21,5	— 20,4	13	(40)	7.58	15,2	— 15,0	9
7.30	14,0	— 14,0	11	6.50	17,7	— 17,7	11					
4.56	10,5	— 11,0	12	4.57	10,8	— 11,5	17					
2.45	5,0	— 5,0	12	2.59	5,2	— 5,7	14					
0.20	—	—	—	1.10	—	—	—					
Arg. crudo π=5500 P_1=60				*Arg. ric.* π=2700 P_1=40				*Arg. ric.* π=2700				
0.0	0,0	0,0	—(1)	0.0	— 5,0	4,5	25		deform. perman.			
2.40	19,0	— 18,5	—	1.45	2,0	— 2,0	22	(10)	0.40	— 2,0	2,0	14
5.0	10,7	— 10,8	—	3.45	4,4	— 4,4	14	(20)	1 30	— 3,7	4,2	17
7.40	3,5	— 3,0	—	6 35	12,0	— 11,0	13	(30)	1.35	— 5,0	5,0	27
10.58	10,0	— 6,5	—	8.45	10,0	— 9,5	11	(40)	1.55	— 5,0	4,5	25
9.1	2,9	— 3,3	—	7.14	9,0	— 9,0	7					
6.30	10,0	— 10,0	—	4 30	2,5	— 2,5	8					
3.45	15,5	— 15,2	—	2.20	2,4	— 2,4	14					
—	—	—	—	—	—	—	—					

Dalla conformità dei risultati relativi a fili della stessa sostanza e dall'essere i valori assoluti di δ e δ_1 presso a poco eguali, a nostro modo di

(1) In questa serie si trascurò di fare la misura delle variazioni di lunghezza del filo.

vedere resta escluso il sospetto che nel caso della torsione temporaria possano intervenire cause disturbatrici rilevanti, anzi si è in grado di constatare che, ove non si ecceda molto nelle due specie di deformazioni, relativamente alle condizioni di postosità del corpo, vi è un certo andamento regolare nei risultati con accenno ad un aumento graduale delle δ al crescere di T. Che sia questo aumento dovuto del tutto alla circostanza che variano con la trazione le dimensioni del filo è da escludere, poichè le variazioni di T, calcolate in base ai valori di Δl, sono assai piccole di fronte a quelle che fornì l'esperienza.

D'altronde è giusto notare che siamo molto lontani da una legge di proporzionalità fra le δ e le T, atteso il fatto che d'ordinario coi metalli meno pastosi quando si va alle torsioni più grandi le δ e δ_1, pur mantenendosi fra loro eguali in valore assoluto, in luogo di crescere col carico torcente, diminuiscono. Si credette pertanto che coll'aumentare di T fosse possibile ottenere l'inversione dei segni di δ e δ_1, ma tutte le prove in proposito mostrarono che al di là di un certo limite del peso torcente acquistavano il sopravvento i fenomeni di elasticità di seconda specie, per cui la nostra aspettativa restò delusa.

Solo col nichel, almeno per torsioni non molto elevate, si ebbe un comportamento eccezionale per ciò che riguarda l'influenza della trazione sulla flessione essendosi ottenuta alla carica diminuzione dell'angolo ed aumento alla scarica.

Questo particolare, nel mentre elimina ogni dubbio di azione estranea inerente al nostro metodo sperimentale, offre un valido appoggio all'opinione che vi sia un legame fra il comportamento elastico e magnetico dei corpi, essendo risaputo che il nichel, rispetto al ferro, presenta per le proprietà magnetiche delle anomalie rilevanti che si palesano in ispecial modo nei fenomeni magnetoelastici.

L'esame dei nostri risultati ci ha permesso poi di porre in rilievo altri fatti che meritano di essere menzionati.

Dai valori Δl riportati nell'ultima colonna di ciascuna tabella si vede che gli allungamenti dovuti al peso tensore non si mantengono costanti, ma in generale presentano una diminuzione al crescere ed un aumento al diminuire di P. In taluni casi il fenomeno si apprezza nettamente, e di preferenza coi metalli pastosi, in altri l'andamento delle Δl è alquanto incerto, ma vi è sempre quanto basta per ritenere verificato il fatto.

Ed è ancora da osservare che per la torsione pare si abbia un piccolo accorciamento del filo non stirato; infatti la distanza fra la mira attaccata ad esso e la lastrina di riferimento legata al filo di confronto, misurata a mezzo del micrometro oculare, si è trovata sempre più piccola a misura che cresceva il peso torcente. Nè possiamo tralasciare di aggiungere che per i due fatti ora accennati, il nichel si comporta al contrario degli altri metalli.

Ci occuperemo in ultimo delle deformazioni permanenti. I risultati avuti per tal riguardo mostrano che, nei fili i quali alla soppressione del carico torcente presentano una torsione residua, questa viene alterata per la trazione, e però in taluni casi in un senso, in altri in un senso opposto. Si tratta qui probabilmente di azioni dovute all' elasticità di seconda specie, e a tale congettura siamo indotti dall' aver visto nello studio relativo alle deformazioni temporarie che per valori di P decrescenti prima ancora di essere pervenuti a $P = 0$ si avevano spesso alla prima trazione valori di δ e δ_1 rispettivamente negativi e positivi; ma che poi con le successive applicazioni del carico tensore si perveniva all' andamento normale, e che solo in questi casi si avevano per $P = 0$ anche dopo l' accomodazione valori negativi per δ e positivi per δ_1.

Era facile però persuadersi che non si aveva allora un assetto definitivo delle particelle, tanto vero che col riposo di un giorno spariva quasi del tutto l' influenza della trazione sulla torsione permanente.

Del resto in qualunque modo si voglia interpretare la cosa, a noi interessa di osservare che lo studio riguardante le deformazioni permanenti può darci talune modalità del fenomeno in esame, ma che per una indagine la quale mira a produrre nuovo materiale per la conoscenza esatta delle proprietà elastiche dei corpi non è bene restare entro un campo tanto ristretto.

Il Tomlinson ha creduto di trovare nel suo studio una varietà di effetti che secondo i nostri risultati non sarebbero caratteristiche delle singole sostanze, ma piuttosto dipendenti dai processi di deformazione subìti dai corpi; una sola differenza sostanziale esiste a nostro giudizio fra i corpi studiati, ed è quella rilevata parlando del comportamento anomalo del nichel.

P. B.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

pervenute all'Accademia prima del 3 ottobre 1897.

Chimica fisica. — *Sopra alcune recenti leggi riguardanti il volume molecolare dei liquidi* (1). Nota del Corrispondente R. Nasini.

Nelle Memorie successive il Traube mette in correlazione i volumi molecolari con le rifrazioni molecolari e dimostra in quella intitolata *Lichtbrechung und Dichte* (Berl. Ber. XXIX, 2732, anno 1896), che c'è un rapporto costante tra la quantità $\frac{\Sigma nC}{V_m}$, che sarebbe la somma degli « atomaren Schwingungsräume » riferita all'unità di volume e la quantità $\frac{n^2-1}{n^2+2}$, che, in base alla teoria elettromagnetica della luce, rappresenta la frazione dell'unità di volume che è occupata dalla materia, senza spazî intermolecolari: si può anche dire che fra il rapporto tra ΣnC e $V_m \frac{n^2-1}{n^2+2}\left(M\frac{n^2-1}{d(n^2+2)}\right)$, ossia tra i volumi molecolari diminuiti di 29.5 e le rifrazioni molecolari, ossia fra due quantità esprimibili tutte e due per mezzo della somma delle costanti degli atomi contenuti nella molecola, il rapporto è presso a poco costante, e veramente oscilla tra 2.82 e 3.50; e così il Traube stabilisce:

I volumi di oscillazione degli atomi (Schwingungsvolumina der Atome) calcolati per mezzo del peso molecolare e della densità sono uguali ai volumi nucleari degli atomi, o alle rifrazioni atomiche, moltiplicati per una costante che varia solo in limiti ristretti colla lunghezza d'onda della

(1) V. pag. 175.

luce. Il fattore di proporzionalità per i volumi atomici nucleari riferiti alla costante A di Cauchy è = 3.53 (1).

« *I capitoli del potere rifrangente e del volume molecolare conducono così alle stesse leggi.* »

Il Traube crede che questa costanza nel rapporto costituisca un appoggio alle teorie di Clausius-Mossotti e del Maxwell, e crede anche che non sarebbe stato possibile di collegare così i due campi del potere rifrangente e della densità senza la scomposizione, da lui proposta, del volume molecolare nel covolume e nella somma dei volumi atomici di oscillazione.

E dire che sarebbe stato sufficiente di calcolare i rapporti tra il volume molecolare $\left(\frac{m}{d}\right)$ e le rifrazioni molecolari per persuadersi che anche senza covolumi si avevano, confrontando le stesse combinazioni, dei numeri nella stessa misura costanti!

Il Traube calcola poi i rapporti $\frac{\Sigma nC}{V_m(n-1)}$, o il che è lo stesso $\frac{\Sigma nC}{\frac{n-1}{d}}$, e trova pure dei numeri costanti, per quanto $n-1$ non rappresenti nessun volume nucleare! il rapporto per la riga Hα è 2.086.

In base alle due costanti 3.460 e 2.086 e agli Atomschwingungsvolumina da lui trovati, C = 9.9; H = 3.1; O = 5.5, calcola le costanti atomiche di rifrazione per la formula n^2 e la formula n: trova specialmente per la formula n^2 valori molto differenti da quelli del Brühl

	Traube	Brühl
C	2.86	2.365
H	0.90	1.103
O′	1.59	1.506

Nondimeno egli mostra che adottando questi valori si ha tra l'esperienza e il calcolo un accordo altrettanto soddisfacente che colle costanti del Brühl. E la ragione che egli dà è la seguente: « *La causa per la quale valori così diversi conducono a resultati non molto differenti, è evidentemente che il valore della rifrazione molecolare di una combinazione organica dipende specialmente dal numero dei gruppi CH_2 e il valore della costante di rifrazione per il gruppo* CH_2 *è di poco differente nei due modi di calcolo* (2). »

(1) Questo valore è ottenuto col calcolo. I confronti si sono fatti per la riga Hα: la costante per questa riga sarebbe, secondo il Traube, 3.46, non tenendo conto delle combinazioni associate!

(2) In questa Nota il Traube modifica ancora le sue costanti: così per la glicerina e altre sostanze adotta per l'ossigeno il valore 5.5 invece che 2.4 o 0.4, altrimenti le regole non si verificherebbero più. Riconosce in generale che gli Atomschwingungsvolumina

Sembra impossibile che il Traube, che qui dimostra di ragionare così giustamente e saper così bene apprezzare l'influenza del gruppo CH_2, ne abbia fatto poi così poco conto quando si trattava di stabilire delle nuove leggi!

In successive Memorie stabilisce, in base ai suoi rapporti, le costanti atomiche di rifrazione: mostra come facendo anche il calcolo secondo il Landolt e il Brühl si abbiano dei numeri più vicini ai suoi quando non si prendano in considerazione i primi termini delle serie, che sono sempre sostanze associate. Egli ammette, sembra, che per passare dai valori relativi alla formula n^2 a quelli relativi alla formula n, basti moltiplicare sempre per un fattore costante, 1.659. Questo non è altro che un valore medio, come io dimostrai nella mia Memoria sulle Costanti di Rifrazione, pubblicata negli Atti della Accademia dei Lincei nell'anno 1884: non è che il valore medio del rapporto $\frac{n+1}{n^2+2}$ che è abbastanza costante variando poco gli indici.

Che l'associazione possa influire sulle costanti di rifrazione è veramente un'ipotesi assai poco probabile. Alcool, composti realmente associati, hanno la stessa rifrazione molecolare allo stato liquido e allo stato di vapore: l'acqua si comporta nello stesso modo! Certamente i primi termini delle serie si comportano sempre in un modo un po' diverso da quelli più elevati, ma ciò si verifica anche per serie in cui non c'è nemmeno l'ombra di associazione (1).

Non mi occuperò delle altre Memorie del Traube sulle costanti di rifrazione, sulla racemia ecc., solo dirò alcune parole sul suo lavoro *Methoden der Molekulargewichtsbestimmung homogener Flüssigkeiten* (Berl. Ber. 33, pag. 265, anno 1897), dove passa in rivista coscienziosamente tutti i metodi che si conoscono per avere un'idea dell'associazione dei liquidi o per determinarla, e afferma che quello molecolare volumetrico deve essere riguardato come il metodo incomparabilmente più semplice e anche, tutto sommato, il più sicuro (*Diese Methode kann wohl als die weitaus einfachste sowie auch im Ganzen zuverlässigste bezeichnet werden*).

Ecco in che cosa consiste questo metodo:

« *Il covolume molecolare di un liquido non associato è secondo le precedenti comunicazioni* $= 24.5\left(1+\frac{1}{273}t\right)$; *perciò a* $15° = 25.9$ *c.c.; a* $20° = 26.3$ *c.c.*

---

sono molto meno costanti di quel che si è creduto sin qui. Basti il dire che in una Memoria successiva (Ausdehnung des Gesetses von Avogadro auf homogene Flüssigkeit. Wiedemann's Annalen Bd. LXI, pag. 396, anno 1897) ammette che il volume atomico dell'azoto trivalente, che aveva stabilito essere 1.5, possa variare sino a 13.0; quello del cloro sino a 21.0; quello del bromo sino a 30,4 e quello del jodio sino a 47.8!

(1) Vedere su questo argomento la Memoria di Nasini e Carrara, *Sul potere rifrangente dell'ossigeno, dello zolfo e dell'azoto nei nuclei eterociclici.* (Gazzetta chimica italiana, t. XXIV, parte 1ª, pag. 256, anno 1894), in cui si discute sulle differenze presentate dai primi termini delle serie omologhe.

Se si trova a 15° un valore di 25.9 o più il fattore di associazione = 1. Per un raddoppiamento della molecola il covolume a 15° = $\frac{25.9}{2}$ = 12.95. Se il covolume ha valori y intermedi tra 25.9 e 12.95 il fattore di associazione x sarà evidentemente = $1 + \frac{25.9 - y}{12.95}$. UNA UNICA DETERMINAZIONE DI PESO SPECIFICO BASTA PER DETERMINARE IL FATTORE DI ASSOCIAZIONE.

Il Traube confronta in una tabella i valori trovati dal Ramsay e dallo Shields per i fattori di associazione con quelli da lui calcolati e, naturalmente, non c'è il più piccolo accordo: tutti gli eteri sono fortemente associati per il Traube, non lo sono affatto per il Ramsay e lo Shields, lo stesso è a dirsi per la piridina, la piperidina, la chinolina ecc. ecc. Il Traube crede che i valori del Ramsay e dello Shields sieno tutti troppo bassi, salvo quelli che, per non accordarsi coi suoi, ritiene sieno troppo elevati. Esaminando i numeri del Traube si vede solo questo, che il suo fattore di associazione va successivamente diminuendo per le diverse serie coll'aumentare del peso molecolare.

Veramente, data la grande variabilità dei volumi di oscillazione degli atomi (da 13.2 sino a 47.8 per l'jodio ecc.), si poteva piuttosto determinare il covolume molecolare in base alle costanti di associazione e dimostrare poi l'accordo. Logicamente la prova avrebbe avuto lo stesso valore!

Sopra tre recentissime Memorie del Traube, comparse nel giugno di questo anno negli Annali di Wiedemann, non dirò che pochissime parole. Esse si intitolano: *Ausdehnung des Gesetzes von Boyle, van der Waals, Gay-Lussac auf homogene Flüssigkeiten — Zur Kinetik der Flüssigkeiten — Ausdehnung des Gesetzes von Avogadro auf homogene Flüssigkeiten.* L'Autore riassume il contenuto dei suoi precedenti lavori e dà alla sua esposizione un'indole prevalentemente fisica. È soltanto da mettere in rilievo il confronto che egli fa tra i valori ΣnC e la costante b della formula di Van der Waals, che rappresenta, come è noto, il quadruplo del volume vero delle molecole: egli trova che i valori $\frac{8}{7}$ ΣnC/22380, riportando quello di ΣnC alla temperatura critica con calcoli approssimativi molto arbitrarî, sono presso a poco uguali ai valori $\frac{\varphi}{3}$: l'introduzione dei coefficienti $\frac{8}{7}$ e $\frac{1}{22380}$ ha questa origine. Il Traube, come ricorderemo, aveva visto che ΣnC è presso a poco uguale al volume nucleare (rifrazione molecolare) moltiplicata per 3.5: d'altra parte b secondo Van der Waals, è il quadruplo del volume nucleare alla temperatura critica, ma è un multiplo inferiore di mano in mano che diminuisce la temperatura, onde il Traube suppone che quando siamo a 0° la diminuzione sia avvenuta in queste proporzioni 4 : 3.5 o 8 : 7 = $\frac{8}{7}$. Per rendere poi confrontabili i valori di b

con quelli di ΣnC, divide questi ultimi per il volume occupato dal peso molecolare di un gas a 0° e 76 cm. = 22380 c.c. Questa espressione $\frac{8}{7}\,\Sigma nC/22380$ dovrebbe essere $= b_o$ cioè $= b$ a 0°. Invece i confronti li fa per la temperatura critica modificando i valori ΣnC in base alle variazioni osservate tra 0° e 100° per il gruppo CH_2 e supponendo che gli altri elementi variino nello stesso modo. Ora mi sembra evidente che i confronti essendo fatti alla temperatura critica non ha più ragione di essere il coefficiente $\frac{8}{7}$ e andrebbe convenientemente modificato l'altro $\frac{1}{22380}$. Invece c'è un discreto accordo, bene inteso sempre accontentandosi al solito di approssimazioni molto grossolane, tra i valori $10^4\,\frac{\varphi}{3}$ e $\frac{8}{7}\,10^4\,\frac{\Sigma nC}{22380}$. Accordo che a mio parere dimostra una cosa sola, e cioè che tra i numeri esprimenti i volumi molecolari e tra i valori b c'è una certa proporzionalità, la quale poteva prevedersi sino a un certo punto a priori, dato che una certa proporzionalità vi è tra i volumi molecolari e le rifrazioni molecolari rispetto alla formula n_2, le quali, per il loro significato fisico secondo la teoria di Clausius-Mossotti sono così vicine ai valori b: aggiungasi poi che per i lavori di Heilborn (Zeitschr. f. physikal. Chemie 7, pag. 601, 1891) e più per quelli di Altschul (Ibidem 11, p. 577, anno 1893) si è riconosciuto essere le costanti b, dentro certi limiti, di natura additiva, cosicchè a una differenza di CH_2 nella formula molecolare corrisponde una differenza più o meno costante nel valore b: ora quando ciò si verifica per due proprietà fisiche, è prevedibile sempre la relazione $\frac{\Sigma nC}{\Sigma n'C}$ costante, o $\Sigma nC = \alpha\,\Sigma n'C$. ΣnC e $\Sigma n'C$ sono il simbolo di proprietà fisiche additive, cioè tali che la costante molecolare sia la somma di quelle atomiche. Niun dubbio che introducendo i valori dei volumi molecolari invece che quelli di ΣnC del Traube si sarebbero ottenuti analoghi resultati solo modificando i coefficienti. E la ragione principale di tutto questo sta sempre nel fatto che in queste relazioni seriali ciò che predomina è la influenza del gruppo CH_2, cosicchè il rapporto per passare da ΣnC a $\Sigma n'C$ è assai prossimamente uguale al rapporto tra i numeri che esprimono il valore presso a poco costante dell'incremento CH_2 per quelle proprietà fisiche che si considerano.

Esaminati così attentamente i lavori del Traube esporrò ora le ragioni per le quali mi sembra che egli sia caduto in una grande illusione, una delle molte a cui ha dato luogo lo studio delle relazioni seriali.

Le relazioni seriali sono caratterizzate da questo fatto: i valori molecolari (prodotto della costante fisica pel peso molecolare) presentano costanti differenze, oppure sono uguali per composti che presentano alla loro volta costante differenza di composizione. Tutte le volte che ciò si verifica più o meno

esattamente, è possibile, con approssimazione minore o maggiore a seconda che si introducono oltre i valori atomici meno o più valori costitutivi, di esprimere il valore molecolare mediante la somma dei valori atomici e costitutivi: quanti più numeri costitutivi si introducono e tanto più le regolarità trovate si discostano da una vera legge e tanto più è facile di avere a che fare con apparenze di regolarità invece che con delle vere e l'accordo maggiore tra l'esperienza e il calcolo va perdendo talvolta di ogni valore. Pur troppo assai spesso i diversi esperimentatori, spinti da quella naturale tendenza che ha lo spirito umano a generalizzare e a fondare leggi anche in base a pochi dati numerici, si sono creduti autorizzati a stabilirne delle assai comprensive: alle quali poi troppo rincrescendo loro di rinunziare, ancor quando l'evidenza dei fatti glielo imponeva, hanno cercato piuttosto di negare importanza alle esperienze che non andavano d'accordo colle loro regole, e hanno proposto impossibili modificazioni di pesi molecolari e di formule di costituzione, o hanno invocato cause perturbatrici e influenze occulte! Grave danno questo per la scienza, alla quale assai più giova, sempre in quest'ordine di studî seriali, il tener conto di tutte le particolarità di struttura, esprimendole per mezzo delle variazioni della costante fisica che si considera: non si hanno così le seducenti leggi, nemmeno qualche volta delle regolarità, ma si accumulano materiali preziosi per decidere per analogia in casi dubbî sopra alcune particolarità di struttura, e per stabilire su basi sicure il capitolo della dipendenza delle proprietà fisiche dei corpi dalla loro costituzione chimica. Spesso queste così dette leggi, oltre che di tanti altri inconvenienti, sono anche causa di quello gravissimo che gli esperimentatori si accontentano nelle loro determinazioni di approssimazioni assai minori di quella che i mezzi esperimentali consentono; e così, per uno studio più approfondito, un materiale, che sarebbe stato prezioso, viene ad essere inutile e deve tutto ricostituirsi.

Per i composti organici, c'è poi da notare nello studio di estese serie l'influenza del gruppo CH_2. Possiamo rappresentare le serie organiche colla seguente espressione generale:

$$a + n CH_2 .$$

Così gli idrocarburi della serie $C_n H_{2n+2}$:

con $H_2 + n CH_2$

quelli delle serie $C_n H_{2n}$, $C_n H_{2n-n}$, $C_n H_{2n-6}$ etc.

con $n CH_2$, $C + n CH_2$, $3C + (n+2) CH_2$:

gli alcool con

$$H_2O + n CH_2 ,$$

gli acidi con

$$O_2 + n CH_2$$

le ammine con

$$NH_3 + nCH_2$$

e così via.

Nel gruppo *a* possiamo introdurre anche il valore o i valori costitutivi (ossigeno alcoolico, aldeidico, etereo, legami multipli ecc. ecc.). Ora è evidente che per i termini superiori delle serie ciò che predomina è l' influenza del gruppo CH_2, onde il fatto generalissimo, in parte dipendente anche da altre cause, che le eccezioni alle regole stabilite, cioè il disaccordo tra il valore molecolare trovato e la somma di quelli atomici e costitutivi, si manifestano più spiccatamente per i primi termini delle serie.

Darò due esempî per mostrare come si calcolino per le relazioni seriali le costanti atomiche.

I volumi atomici degli elementi in base a quelli molecolari il Kopp li stabilì in base ai seguenti fatti:

1°. Differenza costante nei volumi molecolari per la differenza costante di CH_2 nella composizione e ciò per qualsiasi serie.

2° Uguaglianza nel volume molecolare degli isomeri.

3°. Uguaglianza nei volumi molecolari di composti che differiscono per contenere l'uno 2C in meno e l'altro 4H in più. Ricavati così i valori atomici di C e H_2, per sottrazione potè ricavare quelli degli altri elementi.

Le rifrazioni atomiche sono dedotte nel modo seguente e basandosi sopra questi fatti.

1° Differenza costante nelle rifrazioni molecolari per la differenza costante di CH_2 nella composizione e ciò per qualsiasi serie;

2° Uguaglianza nelle rifrazioni molecolari degli isomeri;

3° Differenza costante tra la rifrazione molecolare di un acido e quella dell'aldeide corrispondente, onde la rifrazione atomica di $0'$;

4° Differenza costante tra la rifrazione molecolare di un'aldeide e quella della somma dei CH_2 in essa contenuti, onde la rifrazione molecolare di $0''$;

5° Differenza costante tra la rifrazione molecolare di un alcool $C_n H_{2n+2} 0'$ e la somma delle rifrazioni $(CH_2)_n + 0'$, onde le rifrazioni atomiche di H e di C ($CH_2 - H_2$).

In modo analogo conoscendo le rifrazioni atomiche di C, H, $0'$, $0''$ si deducono poi quelle degli altri elementi e le variazioni dovute a modificazioni di struttura.

Ora tutte queste relazioni e simili in cui si tratta di differenze costanti o di uguaglianza nei valori molecolari per costanti differenze di composizione, è evidente che si troverebbero ugualmente e le regolarità sarebbero ugualmente soddisfatte se da tutti i valori molecolari togliessimo o aggiungessimo lo stesso numero: i composti che hanno p. es. volume molecolare o rifrazione molecolare uguale seguiterebbero ad averla, quelli che presentano una differenza

costante seguiterebbero a presentarla e così via. Non verremo, come è naturale, agli stessi valori atomici e costitutivi, salvo che per il gruppo CH_2 che conserverà il suo valore: quanto agli altri subiranno delle modificazioni, diventeranno più piccoli e più grandi, più o meno, a secondo del numero che si sottrae o si aggiunge: ma sarà sempre possibile di dedurre dei valori atomici e costitutivi. D'altra parte supponiamo di avere in un modo qualsiasi calcolato delle nuove costanti atomiche, bene inteso sempre tenendo conto del valore stabilito di CH_2, e che colla loro somma per un dato composto che ha il valore molecolare A si raggiunga quello di $A - b$: queste nuove costanti soddisfaranno più o meno appossimativamente quando da tutti i valori molecolari degli altri composti si tolga la stessa quantità b: quindi potremo così esprimere la nuova relazione:

$C_m = \Sigma$ costanti atomiche e costitutive + numero costante; $C_m - \Sigma$ costanti atomiche e costitutive = numero costante.

Naturalmente si potrà prevedere che a seconda della grandezza della quantità che si sottrae, quelle costanti atomiche e quel valore fisso o non potranno in nessun modo rappresentare i primi termini delle serie, o almeno, in generale, l'accordo sarà meno buono per questi primi termini. Di ciò abbiamo uno splendido esempio appunto nei lavori del Traube: per l'acqua il volume molecolare è addirittura minore del covolume; per l'alcool metilico tolto il covolume non resta nemmeno ciò che è necessario pel gruppo CH_2, e così via discorrendo.

Il Traube è appunto caduto in questo errore di credere di avere scoperto una legge, mentre invece non ha fatto che proporre un modo diverso di calcolare i volumi molecolari in base alle costanti atomiche e costitutive: egli ha dedotto in modo indipendente e traendoli dai volumi molecolari delle sostanze in soluzione questi valori, poi ha cercato con essi, cioè colla loro somma, di rappresentare i volumi molecolari di un liquido: vide che tra il calcolato e il trovato c'era una differenza di circa 25 e, replicando i calcoli per composti analoghi, trovò una differenza presso a poco uguale; onde la sua espressione della quale sopra ho reso conto, che non include nessuna legge. Qualunque proprietà di simile genere permette un analogo modo di calcolo. Se si prendessero in considerazione le rifrazioni molecolari, si potrebbe per esse trovare un covolume ed esprimerle con una formola analoga a quella di Traube: come pure il Traube avrebbe potuto prendere pel suo covolume un altro numero qualunque, modificando bene inteso le costanti e sempre tenendo fermo il valore CH_2, e le stesse regolarità gli si sarebbero manifestate in ugual modo e forse anche, se pel covolume adottava un numero più piccolo, in grado maggiore.

Dato questo, che è, mi sembra, piuttosto lampante che evidente, una critica dei lavori del Traube nelle loro particolarità la credo superflua. L'accordo tra i valori calcolati e i trovati, specialmente essendosi introdotte di-

verse costanti costitutive e ammettendo in esse e in quelle atomiche così grande variabilità, è a considerarsi assai, assai meno soddisfacente di quella che si ha colle costanti del Kopp, di R. Schiff e del Lossen. Il Lossen [1] per mezzo di formule in cui non entrano che i valori atomici e due costitutivi, per ben 407 combinazioni appartenenti a serie differentissime potè avere un eccellente accordo tra l'esperienza e il calcolo, giacchè assai di raro le differenze si elevano al 7 %: ammettendo oscillazioni nei valori atomici sarebbe assai facile ottenere un accordo migliore. E sufficiente accordo si ha pure cogli steri dello Schroeder e si avrebbe con altre costanti differentissime, giacchè non bisogna dimenticarsi che l'espressione generale di queste relazioni seriali è quella di una serie di n equazioni a due o tre incognite; ma, se si trascurano i primi termini e ci si contenta di grossolane approssimazioni, si riducono in fondo a una sola $C + H_2 = a$, che è del tutto indeterminata.

Per ciò che riguarda la legge dell'Avogadro, come la intende il Traube, mi pare di aver detto abbastanza e credo inutile di insistere sulle tante difficoltà che presenterebbe il concetto fisico di quel covolume. Quanto alla legge del Gay-Lussac sono i calcoli stessi del Traube che dimostrano la sua inesistenza e credo inutile di aggiungere esempi per far vedere che per molte altre sostanze si hanno per α valori o eccessivamente grandi o eccessivamente piccoli, e che tra 0° a 100° e la temperatura di ebollizione essi non si mantengono affatto costanti o sono molto diversi da 0.0037. Per l'etere α, tra 0° e 35°, sarebbe 0.0064; per il cresolo tra 0° e 206° (punto di ebullizione) 0.0054 ecc. ecc.

La determinazione dei pesi molecolari con questo metodo è affatto illusoria. Coll'introduzione del covolume fisso, il calcolo costringe a una forzata determinazione di peso molecolare: ma conoscendo il nessun significato fisico di qnesto covolume, la sua arbitrarietà e nel tempo stesso la sua mutabilità, i pesi molecolari che così venissero a determinarsi non vi è nessuna ragione per credere che fossero i veri: a priori si può escludere che si possano determinare in tal modo i pesi molecolari dei primi termini delle serie, a meno che non si sieno utilizzati proprio essi per calcolare il volume atomico e costitutivo, dato, bene inteso, che il volume molecolare fosse abbastanza grande per poter sottrarre da esso il covolume e il volume dei CH_2 in esso contenuti. Così ad esempio il metodo è inapplicabile per decidere sulla formula dell'aldeide e della paraldeide, giacchè per la prima si dedurrebbe una molecola doppia: così se vogliamo applicarlo ai derivati furanici, furano, furfurolo, alcool furanico, eteri dell'acido piromucico, troviamo i resultati i più strani, lo stesso è a dirsi per molte ammine, composti non saturi, contenenti azoto e zolfo e così via. D'altra parte se si riflette che il valore del covolume può

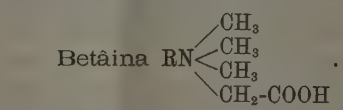
[1] Lossen, Liebig's Annalen 254, pag. 42, anno 1889.

variare da un numero negativo sino a 40 e più, si comprende subito la impossibilità che si possano avere buoni resultati. Nè giova come fa il Traube di invocare l'associazione: ciò avrebbe potuto farsi dimostrando in base ai fattori del Ramsay e dello Shields, gli unici insieme forse con quelli del Guye, che possano darci un'idea quantitativa dell'associazione, che realmente i valori troppo piccoli del covolume stanno con essi in relazione e in rapporto quantitativo: ed anche poi bisognava trovare una spiegazione pei valori eccessivamente elevati. Invece, come ho fatto già rilevare, non c'è nessun accordo tra i coefficienti di associazione del Traube con quelli del Ramsay e dello Shields. Il Traube gira la questione commettendo l'errore logico di adoperare i suoi numeri per calcolare la costante di associazione. Il prof. Guye comparò i volumi molecolari di molte sostanze da lui esaminate con quelli calcolati secondo la formula del Traube, e trovò che l'accordo non c'era. « Sans en rechercher la cause, nous constatons que les deux valeurs ne concordent pas toujours très bien » (1). Infatti le differenze assai spesso sono superiori a 10!

Tutto considerato io credo che i lavori del Traube non costituiscano altro che un modo diverso da quello tenuto sin qui per calcolare i volumi molecolari in base alle costanti atomiche e costitutive; metodo non preferibile agli altri, anzi ad essi inferiore per la poca esattezza dei resultati finali, per la incertezza nei valori fondamentali, per tutti i cambiamenti che si è costretti a fare, per tutte le ipotesi che bisogna immaginare quando il disaccordo fra l'esperienza e il calcolo è troppo grande. Di vere leggi non c'è da parlarne: e per i liquidi quella di Avogadro e quella di Gay-Lussac sono ancora da trovarsi e i soli modi per determinare la grandezza molecolare sono per ora quelli fondati sulle costanti di capillarità e, qualitativamente, quelli che si posson dedurre dalla teoria di Van der Waals.

Chimica fisica. — *Conducibilità elettrica di alcune basi a funzione mista e dei loro cloridrati.* Nota di G. Carrara e di U. Rossi, presentata dal Corrispondente Nasini.

Esponiamo qui sotto i risultati ottenuti con la misura della conducibilità elettrica molecolare delle sostanze di cui abbiamo parlato nella Nota precedente (2): ad essa si riferiscono pure i simboli adoperati.



(1) Ph. Guye e L. Chavanne, *Étude sur la dissymétrie moléculaire — Recherches sur le pouvoir rotatoire des corps actifs homologues.* Bull. Soc. Chimique, 5 Mars 1896 (3e, XV-XVI, pag. 275).

(2) V. pag. 152.

I valori di M_v II e μ_v sono quelli esposti da Bredig nel suo lavoro più volte citato; M_v I sono i valori per le conducibilità molecolari trovate da Nasini e Costa (1). I valori di x però non sono quelli calcolati da Bredig, ma quelli da noi calcolati adottando per l'acido cloridrico la conducibilità limite 395 invece che 383; cosicchè sono diversi anche i valori $\frac{K_3}{K_4}$. Dobbiamo però osservare che i valori di x che si trovano nel detto lavoro di Bredig sono diversi da quelli che si calcolerebbero con la formola $x = \frac{\mu_{HCl} - \mu_v}{M_v - \mu_v}$, anche adottando $\mu_{HCl} = 383$, perchè probabilmente l'autore ritenne $\mu_{HCl} - \mu_v$ costante per tutte le diluizioni di uno stesso cloridrato. Questo non porta grande differenza, quando si tratta di cloridrati poco idrolizzati come quelli delle quattro basi da lui esaminate insieme al cloridrato di betaina, ma nel caso di quest'ultima, dove l'idrolisi è molto forte e, nelle soluzioni più diluite, quasi completa, la differenza nei valori di x è sensibile. Così pure sensibile è l'influenza che ne subisce il valore $\frac{K_3}{K_4}$, il quale, nel caso in questione, non è più così costante come apparisce col primo metodo di calcolo. Le maggiori differenze si trovano appunto nelle diluizioni più forti.

Cloridrato di betaina.

v	M_v		μ_v	x	$\frac{K_3}{K_4}$
	I	II			
16	189.63	—	—	—	—
32	227.14	—	—	—	—
64	268.93	273	103	0.582	78.9
128	308.99	308	106	0.699	78.9
256	339.46	339	108	0.804	77.6
512	360.41	361	110	0.880	79.3
1024	—	373	111	0.922	(93.9)
				Media	78.7

Bromidrato di betaina.

v	M_v	μ_v	x	$\frac{K_3}{K_4}$
16	198.6	100	0.331	98.2
32	228.8	103	0.430	98.5
64	269.0	106	0.556	92.0
128	294.4	109	0.641	112.0
256	319.1	111	0.734	(129.8)
512	337.6	113	0.791	—
1024	347.6	114	0.826	—
2048	349.2	—	—	—
∞	—	115.8	—	—
			Media	100.2

(1) Sul potere rifrangente e dispersivo dello zolfo nei suoi composti — Tip. R. Acc. dei Lincei Roma, 1891, pag. 101.

Dimetiltetina $R\text{-}S\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_2COOH\end{cases}$.

Cloridrato.

16	240.9	101	0.476	37.0
32	277.7	103	0.596	36.4
64	309.3	107	0.702	38.7
128	337.7	109	0.800	40.0
256	349.5	111	0.840	(58.2)
512	358.5	113	0.870	—
1024	357.9	115	—	—
2048	357.5	—	—	—
∞	—	116.9	—	—
				Media 38.1

Bromidrato.

16	261.7	108	0.530	26.7
32	293.7	110	0.637	28.6
64	329.8	112	0.758	26.9
128	357.4	114	0.857	24.9
256	374.5	116	0.916	25.6
512	390.4	118	0.970	(16.3)
1024	390.0	—	—	—
2048	390.2	—	—	—
∞	—	119.7	—	—
				Media 26.5

Dietiltetina $R\text{-}S\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\\CH_2COOH\end{cases}$.

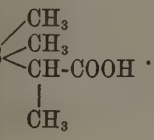
Cloridrato.

v	M_v	μ_v	x	$\frac{K_3}{K_4}$
16	227.9	91	0.450	43.5
32	268.4	93	0.580	45.4
64	292.0	95	0.656	51.1
128	318.4	97	0.742	60.0
256	333.4	99	0.791	(89.7)
512	343.5	101	0.824	—
1024	344.6	103	—	—
2048	345.1	—	—	—
∞	—	105.2	—	—
				Media 50.0

Bromidrato.

16	235.4	94	0.467	39.1
32	274.1	96	0.590	37.7
64	306.0	98	0.703	38.4
128	332.8	100	0.781	45.9
256	347.1	102	0.807	(11.5)
512	352.0	104	0.877	—
1024	354.0	106	—	—
2048	352.2	—	—	—
∞	—	107.8	—	—

Media 40.3

Dimetil α propioniltetina 

Cloridrato.

16	243.9	91	0.501	30.7
32	275.6	93	0.606	34.3
64	310.2	95	0.717	35.0
128	329.8	97	0.781	45.9
256	339.3	99	0.812	(69)
512	346.4	101	0.813	—
1024	350.7	103	—	—
2048	348.1	—	—	—
∞	—	105.2	—	—

Media 36.4

Bromidrato.

v	M_v	μ_v	α	$\frac{K_3}{K_4}$
16	248.8	93	0.510	30.1
32	285.7	95	0.632	30.0
64	312.0	97	0.714	36.9
128	337.0	99	0.795	41.5
256	344.9	101	0.821	33.8
512	352.1	103	0.844	—
1024	357.6	105	0.862	—
2048	357.3	—	—	—
∞	—	108	—	—

Media 34.4

Dimetil β propioniltetina $R\text{-}S\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH\end{cases}$.

Bromidrato.

16	109.8	93	0.055	(5040)
32	123,8	95	0.095	3280
64	140.8	97	0.172	1827
128	162.0	99	0.210	2298
256	188.4	101	0.301	1988
512	220.7	103	0.399	1935
1024	248.9	105	0.491	2162
2048	249.2	—	—	—
∞	—	108	—	—
				Media 2248

Dietilselenetina $R\text{-}Se\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\\CH_2\text{-}COOH\end{cases}$.

Bromidrato.

16	99.2	93	0.020	39200
32	106.5	96	0.034	17920
64	113.5	98	0.051	23360
128	124.1	100	0.081	19605
256	129.2	102	0.091	29100
512	137.5	103	0.117	32999
1024	142.8	105	0.129	—
2084	144.8	—	—	—
∞	—	108	—	—
				Media 27030

I valori $\frac{K_3}{K_4}$ in causa della piccolissima idrolisi sono più oscillanti.

Etere etilico della dimetiltetina $R\text{-}S\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_2\text{-}COO\,C_2H_5\end{cases}$.

Abbiamo ritenuto di notevole interesse studiare anche la conducibilità molecolare di questa sostanza nella quale, per mezzo dell'eterificazione del gruppo carbossilico, viene a mancare l'idrogeno acido. È importante osservare come questo bromuro dell'etere si comporti quale un sale di una base assai più forte, che non subisce idrolisi. Un confronto interessante è quello che si può fare tra la conducibilità del bromuro dell'etere tetinico e

quella del cloruro di trietilsolfina tolta dai dati di Bredig. Come appare dai numeri che qui sotto riporto, se si tien conto che la velocità di migrazione del bromo è 73 in confronto di quella del cloro che è 70.2, le due serie di numeri sono coincidenti; il che dimostra essere le velocità di migrazione dei due kationi uguale e perciò giustificato il metodo di calcolo di μ_v precedentemente adottato. Inoltre appare che nelle basi tetiniche, e probabilmente anche nelle betainiche, sostituendo l'idrogeno ionizzabile con un gruppo non ionizzabile, l'energia della base aumenta cosicchè non si ha idrolisi. Il bromidrato dell'etere di dimetiltetina ha una conducibilità che si avvicina a quella del cloruro di trietilsolfina, quantunque, bene inteso, non si possa per questo fatto dire che la base libera debba avere la stessa energia.

Ecco i risultati ottenuti e i valori della dissociazione $m = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$:

	Bromuro dell'etere		*Cloruro di trietilsolfina*
v	μ_v	m	μ_v
16	85.65	0.793	—
32	91.60	0.848	89.7
64	95.22	0.881	93.6
128	97.02	0.898	96.8
256	98.95	0.916	99.2
512	100.56	0.931	100.5
1024	103.93	0.962	102.2
2048	105.45	0.985	—
∞	108	—	105.8

A conferma dei risultati avuti nella misura della conducibilità dei cloridrati, abbiamo determinato la conducibilità delle basi libere

Idrati di

v	Betaina	Dimetiltetina		Dietiltetina	Dietilselenetina	Dimetil α propioniltetina		Etere etilidimetiltetina
		(1)						
16	1.635	1.96	0.816	2.016	5.93	3.816	3.75	2.44
32	1.703	2.20	0.862	2.466	7.19	4.048	4.00	2.74
64	1.735	2.31	0.938	2.802	8.92	4.76	4.77	2.86
128	1.792	2.56	1.129	3.015	10.66	5.70	5.60	3.04
256	1.804	2.08	1.455	3.054	11.85	6.86	6.30	3.10
512	—	—	—	—	13.22	7.42	7.20	—

(1) Nasini e Costa, l. c. p. 100.

Insieme agli altri idrati abbiamo tentato la preparazione e l' esame dell' idrato dell' etere etilico della dietiltetina, usando nella trasformazione una quantità insufficiente di Ag_2O umido; ma i nostri risultati confermano quanto avevano già osservato Letts e Collie (1), che per i primi ne prepararono il bromuro, che cioè avviene una saponificazione quando si cerca di sostituire l' alogeno con l' ossidrile, e il risultato finale è la formazione dell' idrato di dimetiltetina. I numeri che riportiamo sopra sono con tutta probabilità quelli dovuti a questa base, forse con tracce di ossido d' argento disciolto.

Così pure non abbiamo potuto, malgrado i ripetuti tentativi fatti, ottenere l' idrato della dietilselenetina perchè, come già uno di noi ebbe a osservare (2), questa base si scompone con grande facilità.

Dall' esame dei risultati esposti appare che i cloridrati e bromidrati di betaina, dimetil e dietiltetina e dimetil α propionil tetina hanno conducibilità che sono assai prossime, specialmente nelle soluzioni più diluite, a quelle degli acidi cloridrico e bromidrico, come appare anche dai valori di x. Infatti per questi due acidi si hanno le conducibilità molecolari seguenti:

	$v =$	8	16	32	64	128	256	512
μ_v	HCl	355	362	369	374	376	378	—
	HBr	361	367	373	377	380	380	381

Diversamente si comportano la dietilselenetina e la dimetil α propioniltetina e l' etere della dimetiltetina. Queste sostanze sono meno idrolizzate e l' ultima poi non lo è affatto.

Il comportamento degli idrati conferma pienamente quello dei sali, perchè si osserva appunto che sono le basi meno idrolizzate quelle che hanno la maggiore conducibilità allo stato di idrato, mentre le altre hanno una conducibilità piccolissima, tale da poter quasi rientrare, per alcune, negli errori d' osservazione. Di più la loro conducibilità non varia quasi con la diluizione. La formula proposta da Arrhenius è applicabile per le soluzioni nelle quali non si ha un' idrolisi troppo spinta, forse perchè in questi ultimi casi risente più fortemente l' influenza degli errori d' osservazione. I valori $\frac{K_3}{K_4}$ per le soluzioni non troppo idrolizzate si mostrano discretamente costanti, ma in generale oltre l' idrolisi dell' 80 % non si mantengono più tali. Riassumendo le medie dei valori di $\frac{K_3}{K_4}$ avremo la misura relativa della grandezza dell' affinità delle basi esaminate:

Betaina	cloridrato	78.7
»	bromidrato	(100.2)

(1) Jahresbericht üb. d. Fortschritte d. Chem., 1878, 683.

(2) G. Carrara, Gazzetta chimica, XXIV, II, 1894.

Dimetiltetina	cloridrato	38.1
»	bromidrato	26.5
Dietiltetina	cloridrato	50.0
»	bromidrato	40.3
Dimetil α propioniltetina	cloridrato	36.4
»	bromidrato	34.4
Dimetil β propioniltetina	bromidrato	2248.0
Dietilselenetina	bromidrato	27030.0
Anilina	cloridrato	41000
O. Toluidina	»	29000
m. Toluidina	»	55000
p. Toluidina	»	132000

Basi esaminate da Bredig.

Le differenze che si osservano fra le costanti ottenute dal cloridrato e dal bromidrato sono da attribuirsi all'approssimazione dei valori di μ_v ed al fatto che non si può assolutamente escludere che, nella trasformazione del cloridrato in bromidrato specialmente per la betaina, avvenuta formando prima l'idrato e poi, per azione dell'acido bromidrico, il bromidrato si abbia qualche traccia di prodotto secondario che l'analisi non riesce a rivelarci. Riteniamo perciò, il valore del cloridrato di betaina più attendibile.

Quanto alla grandezza dei valori trovati, una interessante osservazione si può fare confrontando la dimetil α propioniltetina e la dimetil β propioniltetina: questi due isomeri hanno un'energia basica molto diversa, cioè tale che sta come 1 a 61, ed è appunto l'allontanarsi del gruppo a funzione elettropositiva da quello a funzione elettronegativa che fa aumentare così l'energia della base. Un fatto pure di un certo interesse si è l'osservare come la sostituzione dello solfo con il selenio aumenta l'energia della base da 1 a 1000.

Oltre alle basi citate esaminate da Bredig esistono altre basi deboli studiate da Walker (1) le quali subiscono un'idrolisi nei loro cloridrati altrettanto grande e anche maggiore di quelle da noi esposte. Di alcuna di queste riportiamo qui sotto i valori delle conducibilità molecolari per una diluizione di $v = 50$ e quelli delle basi da noi studiate per $v = 64$.

	μ_{50}		μ_{64}
Propionitrile	373.4	Clor. dimetil α propioniltetina	310.2
Tiourea	371.0	Clor. dimetiltotina	309.6
Acetammide	369.9	Clor. dietiltetina	292.0
Urea	368.6	Clor. di betaina	273.0
Tioidantoina	233.2	Brom. dimetil β propioniltetina	140.8

(1) Zeitschrift f. physikal. Chem., IV.

	μ_{50}		μ_{64}
Acido asparaginico	226.0	Brom. dietilselenetina	113.5
Asparagina	217.0	Brom. etere etilico dimetiltetina	95.2
Glicocolla	195.3		
Tiazol	189.8		
Piridina	108.1		
Anilina	99.4		

Le tetine e la betaina sarebbero dunque basi più deboli della glicocolla, dell'asparagina e dell'acido asparaginico e più forti dell'acetammide, tiourea e propionitrile.

ELEZIONI DI SOCI

Colle norme stabilite dallo Statuto e dal Regolamento, si procedette alle elezioni di Soci e Corrispondenti dell'Accademia. Le elezioni dettero i risultati seguenti per la Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali:

Fu eletto Socio nazionale:

Nella Categoria IV, per la *Zoologia e Morfologia:* Grassi Giovanni Battista.

Fu eletto Corrispondente:

Nella Categoria IV, per la *Zoologia e Morfologia:* Fano Giulio.

Furono inoltre eletti Soci stranieri:

Nella Categoria I, per la *Matematica:* Weber Enrico e Reye Teodoro; per la *Meccanica:* Darwin Giorgio Howard; per la *Geografia matematica e fisica:* Helmert Federico Roberto.

Nella Categoria III, per la *Geologia e Paleontologia:* Gaudry Alberto.

Nella Categoria IV, per la *Fisiologia:* Kronecker Ugo e Schmiedeberg Osvaldo.

L'esito delle votazioni fu proclamato dal Presidente con circolare del 23 luglio 1897; e le elezioni del Socio nazionale e dei Soci stranieri furono approvate da S. M. il Re, con decreto in data del 23 agosto 1897.

CORRISPONDENZA

Ringraziarono per le pubblicazioni ricevute:

La R. Scuola navale superiore di Genova; la Società di scienze naturali di Emden; la Società geologica di Sydney; l'Osservatorio di Upsala.

Annunciarono l' invio delle proprie pubblicazioni:

Il Ministero d'Agricoltura, Industria e Commercio; l'Accademia di scienze, iscrizioni e belle lettere di Tolosa; la R. Accademia delle scienze di Stockholm; la Società di scienze naturali di Kiel; le Università di Cambridge e di Halle a. S.

OPERE PERVENUTE IN DONO ALL'ACCADEMIA

dal 6 settembre al 3 ottobre 1897.

Adams J. Couch. — The Scientific Papers. Vol. I. Cambridge, 1896. 4°.

Bradford G. — Table of Depths for Channels and Harbors, Coasts of the United States. Washington, 1897. 4°.

Carazzi D. — Contributo all' istologia e alla fisiologia dei Lamellibranchi. Leipzig, 1897. 8°.

Carta idrografica d' Italia. Veneto. Roma, 1897.

Catalogue de l'Observatoire de Paris. — Positions observées des étoiles 1837-81. T. III. — Étoiles observées aux instruments méridians de 1837 à 1881. T. III. Paris, 1896. 4°.

Ceballos Dosomantes J. — Théorie sur les rayons invisibles (cathodiques et X). Mexico, 1897. 8°.

Célébration du 300e anniversaire de la naissance de René Descartes (Société des mathématiciens tchèques). Prague, 1897. 8°.

Marchesetti C. — Flora di Trieste e de' suoi dintorni. Trieste, 1896-97. 8°.

Petényi J. S. v. — Pastor roseus L. Budapest, 1896. 8°.

Saija G. — Il reticolato della projezione ortografica meridiana ed i problemi della nuova navigazione astronomica. Roma, 1897. 8°.

Salmojraghi F. — Alpinismo sotterraneo. Torino, 1897. 8°.

Id. — Geologia ed ingegneria. Milano, 1897. 8°.

Sars G. O. — An account of the Crustacea of Norway. Vol. II Isopoda, p. 7, 8. Bergen, 1897. 8°.

Stok (van der) J. P. — Wind and Weather, Currents, Tides and tidal-streams in the East Indian Archipelago. Batavia, 1897. f.°

P. B.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

pervenute all'Accademia prima del 17 ottobre 1897.

Chimica fisica. — *Catalisi dell'acetato di metile per mezzo dei sali di alcune basi a funzione mista.* Nota di G. Carrara e U. Rossi, presentata dal Corrispondente Nasini.

Fra le basi da noi studiate e la glicocolla, asparagina, ecc. esistono delle analogie di costituzione per le quali sembrerebbe che per esempio la betaina, appunto perchè contenente il residuo del tetrametilammonio dovesse essere una base più energica che non la glicocolla che contiene solo il residuo dell'ammoniaca. Abbiamo perciò ritenuto opportuno anche uno studio sopra la costante d'affinità col metodo della catalisi dell'acetato di metile; il quale metodo, quantunque meno esatto, pure si prestava bene per i confronti con le basi accennate studiate anche in questo modo da Walker (1).

Abbiamo seguìto presso a poco lo stesso metodo di questo autore, solo che noi abbiamo operato sopra soluzioni decinormali, anzichè sopra soluzion normali di cloridrati e bromidrati delle basi. Il nostro modo di operare era il seguente.

Soluzioni decinormali dei cloridrati o bromidrati delle diverse basi, vennero poste nella proporzione di 10 cc. di soluzione a 1 cc. di acetato di metile in palloncini che furon tenuti in un termostato a 25°-26°, e di tempo in tempo si prelevava 1 cc. della soluzione e si titolava con una soluzione

(1) Zeitschrift f. physikal. Chem., IV.

decinormale di idrato di potassio, usando la fenolftoleina come indicatore. Applicando la nota formola delle reazioni monomolecolari

$$\frac{1}{t} \lg \frac{A}{A - x} = AC$$

si poteva avere il valore della costante AC che rappresentava il coefficiente d'affinità dell'acido idrolizzato; x è la quantità trasformata nel tempo t espresso in minuti, ed A la quantità di sostanza (acetato di metile) originaria. E poichè per i risultati è lo stesso riferirsi all'acetato di metile o all'acidità che dall'acetato di metile proviene, i valori di A e di x sono corrispondenti al numero dei cc. di KOH $^{N}/_{10}$ impiegati, diminuito di quelli che originariamente erano necessarî per la neutralizzazione prima della catalisi.

Il logaritmo dovrebbe essere il logaritmo naturale; ma, come si è fatto da quasi tutti gli sperimentatori, diamo qui sotto il logaritmo volgare che, come è noto, moltiplicato per 2.3025 dà il logaritmo naturale.

Oltre ai sali abbiamo fatto nello stesso modo la catalisi con soluzioni decinormali di acido cloridrico e bromidrico con risultati coincidenti, allo scopo di poter applicare le formole di Walker. I valori per le AC che noi abbiamo così ottenuti, sono circa il decimo di quelli trovati da Walker, il quale usò soluzioni normali, mentre le nostre, come abbiamo detto, erano decinormali.

Il calcolo per le costanti di affinità della base è stato fatto nel modo istesso usato da Walker (1); cioè deducendo la formola dalla equazione generale di Guldberg e Waage, come è stato accennato in principio della presente Nota. Soltanto che invece di costante di dissociazione andava posta la costante di affinità dell'acido idrolizzato. Poichè le soluzioni esaminate sono tutte decinormali, v sarà eguale a 10 per tutto, e la formola II diviene

$$\frac{K_a - K_{1s}}{K^2_{1s}} = k$$

chiamando K_a la costante d'affinità avuta con l'acido cloridrico o bromidrico soli moltiplicato per 10; con K_{1s} la costante d'affinità ottenuta con il sale idrolizzato, pure moltiplicato per 10; k sarà la costante d'affinità della base, anche qui, si sottintende, in rapporto con quella dell'acqua.

Acido cloridrico e bromidrico.

$A = 9.20.$

t	x	$\lg \frac{A}{A - x}$	AC
270	1.5	0.0772952	0.000286
1290	5.10	0.3510035	0.000272
1680	6.10	0.4724200	0.000281
1890	6.50	0.5324231	0.000281
2730	7.80	0.8165790	0.000299
4170	8.70	1.2648178	0.000307
		Media	0.000286

(1) Ibidem, l. c.

Bromidrato di dimetiltetina.

A = 9.6.

2280	5.40	0.3410386	0.000149
2700	5.90	0.4140704	0.000152
2880	6.00	0.4259579	0.000147
3870	7.10	0.5843312	0.000151
5040	7.95	0.7692813	0.000152
5310	8.20	0.8361405	0.000157
5730	8.40	0.9030900	0.000158
6570	8.70	1.0280016	0.000157
7140	8.85	1.0721000	0.000150
		Media	0.000152

$$K = \frac{286 - 152}{152^2} = 0.00571$$

Cloridrato di dimetiltetina.

A = 9.5.

t	x	$\lg \frac{A}{A-x}$	AC
2770	6.00	0.4336418	0.000156
3180	6.45	0.4979519	0.000156
3360	6.60	0.5153174	0.000153
4350	7.55	0.6876895	0.000158
4650	7.70	0.7224470	0.000155
5535	8.25	0.8808131	0.000159
5790	8.40	0.9363277	0.000161
		Media	0.000157

$$K = \frac{286 - 157}{157^2} = 0.00523$$

Cloridrato di betaina.

A = 9.20.

2280	3.90	0.2393996	0.000105
2700	4.30	0.2735799	0.000101
2880	4.50	0.2916796	0.000101
3840	5.40	0.3839948	0.000100
4170	5.80	0.4322957	0.000103
5040	6.45	0.5244351	0.000104
5310	6.55	0.5405297	0.000101
5370	6.90	0.6020600	0.000105
6600	7.35	0.6966195	0.000105
7140	7.55	0.7462994	0.000104
8160	8.00	0.8846028	0.000108
8560	8.05	0.9030900	0.000105
		Media	0.000103

$$K = \frac{286 - 103}{103^2} = 0.0172$$

Bromidrato di betaina.

A = 9.30.

2280	3.90	0.2360836	0.000103
2700	4.30	0.2695129	0.000100
2880	4.50	0.2872417	0.000100
4200	5.80	0.4244079	0.000101
5300	6.60	0.5371136	0.000101
5720	6.90	0.5705429	0.000100
6570	7.25	0.6567209	0.000100
7190	7.60	0.7380270	0.000102
8175	8.05	0.8715729	0.000106
8560	8.15	0.9077878	0.000106
		Media	0.000101

$$K = \frac{286 - 101}{101^2} = 0.0181$$

Bromidrato di dimetil α propioniltetina.

A = 9.50.

2280	5.20	0.3442547	0.000151
2700	5.80	0.4095105	0.000151
2880	5.95	0.4274861	0.000148
3870	6.95	0.5711729	0.000147
5280	7.95	0.7873896	0.000148
5730	8.20	0.8637807	0.000150
6570	8.55	1.000000	0.000152
7140	8.75	1.0482864	0.000147
		Media	0.000150

$$K = \frac{286 - 150}{150^2} = 0.00604$$

Bromidrato di dimetil β propioniltetina.

3660	1.45	0.0880652	0.000024
3930	1.60	0.0982629	0.000025
4360	1.75	0.1087341	0.000024
5200	2.05	0.1304624	0.000027
5760	2.30	0.1494347	0.000026
6210	2.80	0.1899393	0.000030
8640	3.30	0.2348715	0.000027
11520	4.30	0.3413158	0.000029
16770	5.35	0.4910814	0.000029
		Media	0.000027

$$K = \frac{286 - 27}{27^2} = 0.355$$

I risultati ottenuti con la catalisi confermano quelli avuti con la conducibilità anche per le basi da noi esaminate. Infatti disponendo le costanti d'affinità da noi trovate insieme con quelle trovate da Walker (1) secondo l'ordine decrescente di energia, si hanno i seguenti valori di k:

Basi	
Tiourea	0.00030
Propionitrile	0.00047
Acetammide	0.00079
Urea	0.00400
Dimetiltetina: dal clorid.	0.00523
» dal bromid.	0.00571
Dimetil α propioniltetina: dal bromid.	0.00604
Betaina: dal clorid.	0.01720
» dal bromid.	0.01810
Acetossima	0.16100
Acido asparaginico	0.23000
Tioidautoina	0.24800
Dimetil β propioniltetina: dal bromid.	0.35500
Asparagina	0.40000
Glicocolla	0.74000
Tiazol	0.86000
Etere etilico della dimetiltetina	—

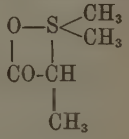
dai quali apparisce che le basi tetiniche e betainiche danno anche con questo metodo delle costanti d'affinità che le dimostrano più energiche dell'acetammide, dell'urea e della tiourea, e meno energiche della glicocolla dell'acetammide e dell'acido asparaginico. La stessa eccezione si ha per la dimetil β propionil, la quale mostra con questo metodo un'energia, in confronto del suo isomero dimetil α propioniltetina, che sta nel rapporto di 59 a 1, mentre con il metodo della conducibilità elettrica questo rapporto è di 61 a 1.

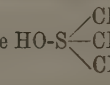
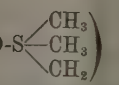
L'accordo fra le costanti d'affinità della stessa base, a seconda che si deduce dalla catalisi del cloridrato o del bromidrato, è più soddisfacente che non quello dei valori di $\frac{K_3}{K^4}$: a questo riguardo dobbiamo notare che per la natura stessa di queste basi, per la facilità con la quale, sia durante i trattamenti per trasformarle in anidride o in cloruro, sia restando in soluzione o nel vuoto per diverso tempo danno dei prodotti secondarî, come solfine ecc. (1), sono spiegabili i maggiori disaccordi nei valori dedotti con il metodo più sensibile qual' è quello della conducibilità elettrica.

(1) G. Carrara, Rendic. Accad. dei Lincei, vol. II, 1° semestre, 1893. Gazzetta Chimica ital., vol. XXIII, pag. 493.

Rammenteremo ancora che le maggiori differenze tra le conducibilità calcolate con i coefficenti d'affinità e quelle effettivamente trovate, come appare dal lavoro di Walker, si hanno appunto nei cloridrati dell'acido asparaginico e dell'asparagine sostanze che hanno una certa analogia con quelle da noi studiate.

Dai risultati esposti si vede che le previsioni della teoria sono confermate da tutto il comportamento di queste basi e dei loro sali in soluzione. Difatti si osserva che le basi libere hanno una conducibilità piccolissima in soluzione acquosa e tale che, pei primi termini della serie come, betaina, dimetil e dietiltetina, non variano quasi con l'aumento della diluizione; per il termine più complesso, dimetil α propioniltetina, la conducibilità è un po' più elevata, pur essendo sempre assai piccola. Queste piccole conducibilità noi riteniamo che si possano anche attribuire a tracce di impurezze o di prodotti secondarî che, come uno di noi ha già osservato in precedenti lavori, si formano con facilità dai composti tetinici. Fra le numerose basi studiate da Bredig, nessuna ha una conducibilità inferiore a quella della prima da noi citata: le più deboli come l'ammoniaca a $v = 256$ danno un valore di $\mu = 17.88$ e l'idrazina $\mu = 5.14$, mentre, come abbiamo visto per la betaina, $\mu_v = 1.804$ per la dimetiltetina $\mu_v = 1.45$, e fa eccezione la dimetil α propioniltetina il cui valore $\mu_v = 6.3$ e la dietilselenetina che ha un valore $\mu = 11,85$; ma, come ripetiamo, la facilità con cui avviene la reazione



$+ H_2O = CO_2 +$ non ci permette di fare di queste sostanze una vera eccezione. Data perciò questa piccolissima conducibilità si puo ritenere che almeno i primi termini più caratteristici non sieno elettroliti; ora questo fatto non bene si accorderebbe coll'ipotesi che la formula fosse  dove esiste un gruppo  che sarebbe il residuo del solfonio base assai energica, la cui conducibilità a $256\,v$ è $\mu = 207$. La supposizione più semplice per ispiegare il fatto, sarebbe di ammettere che anche in soluzione acquosa non esista l'idrato di queste basi, ma si abbia l'anidride che, del resto, è l'unico prodotto che riusciamo ad isolare dalla soluzione. Conclusione questa che la teoria ci aveva fatto prevedere.

Se invece osserviamo i risultati avuti nelle misure di conducibilità elettrica e catalisi dell'acetato di metile dei sali constatiamo, come la teoria prevedeva, una fortissima idrolisi la quale raggiunge già a $v = 16$ circa il

50 % del sale, mentre per basi pure assai deboli come l'anilina, toluidina ecc., alla stessa diluizione si ha un' idrolisi intorno al 2 % (1).

Fra le basiche, quelle che per l' idrolisi assai spinta si possono paragonare a quelle da noi studiate, sono la o.nitroanilina, il propionitrile, l' urea, la tiourea e l' acetammide.

Queste, come abbiamo precedentemente esposto, sarebbero anche più idralizzate delle nostre. Secondo le esperienze di Walker (2) le soluzioni a $v = 50$ dei cloridrati di queste basi hanno conducibilità molecolari superiori a quelle da noi trovate a $v = 64$, non solo, ma, per una di esse, la o.nitroanilina, la conducibilità molecolare è superiore a quella dell' acido cloridrico pure alla stessa diluizione. Anche fortemente idrolizzati, ma in un grado minore delle tetine e della betaina, sono l' acido asparaginico, l' asparagina, e la glicocolla ecc.

In ciò niente di strano, perchè se l' idrolisi, come è intesa ordinariamente e come si calcola con le formole di Walker, Arrhenius ecc., è dovuta alla azione dell' acqua dissociata sopra il sale e conseguente formazione dell' idrato della base e acido libero, non si può escludere che avvenga talvolta anche per vera scissione in acido e base libera indipendentemente dall' azione dell' acqua, come succede per esempio nei sali di nicotina nell' alcool ecc. Oltre a ciò, per qualcuno di questi sali più idrolizzati è possibile esista nella molecola una disposizione che permetta l' esistenza di un gruppo a funzione acida e uno a funzione basica, che sarebbe, secondo la nostra ipotesi, una predisposizione ad una forte idrolisi.

Nel caso che l' idrolisi dipenda dalla ionizzazione si dovrà avere che questa procederà di pari passo con quella; cosicchè, quando il residuo acido sarà unito al residuo di una forte base, l' ionizzazione e perciò l' idrolisi sarà più grande a parità di diluizione che quando il residuo acido è unito al residuo di base più debole. E questo si verifica appunto.

Il cloridrato di glicocolla $\begin{matrix} C_1H_2NH_3Cl \\ | \\ COOH \end{matrix}$ è meno idrolizzato del cloridrato di betaina $Cl - N(CH_3)_2(CH_3)(CH_2COOH)$

Dalla catalisi dell' acetato di metile si deduce che il valore di K per la glicocolla è $K = 0.74$, mentre per la betaina è $K = 0{,}0172$. Cosicchè la glicocolla, secondo queste misure, sarebbe una base molto più energica betaina.

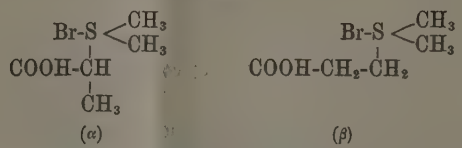
(1) Bredig, loco citato.
(2) Loco citato.

Ora mentre la glicocolla deve la sua basicità al residuo dell' ammoniaca la cui costante d' affinità dedotta con la catalisi è K = 3.0, la betaina invece deve la sua basicità al residuo del tetrametilammonio, la cui costante d' affinità è altrettanto energica quanto quella della soda K = 162 (1). Da qui una contraddizione che scompare tosto con l' ipotesi fatta, perchè è naturale che il cloro essendo unito ad un residuo di basicità minore nella glicocolla, si ionizzerà meno di quando è unito ad un residuo di più forte basicità come nella betaina; perciò la maggior formazione di HCl nel secondo caso, così effettivamente la minore energia del gruppo ($RHNH_2$) in confronto di ($RN(CH_3)_3$) diminuisce l' idrolisi aumentando per contro l' energia di tutta la base. Per cui sembrerebbe giustificata la conclusione che queste basi a funzione mista sono tanto meno energiche quanto maggiore è l' energia del gruppo basico dal quale provengono.

Naturalmente se il fenomeno idralitico non proviene più o solo in piccola parte dall' azione dell' acqua dissociata, si capisce che le formole basate sopra questo fatto non possano più rappresentare esattamente il fenomeno e così si possano anche spiegare qualcuna delle differenze osservate.

Dobbiamo aggiungere un altro argomento in favore dell' ipotesi che in queste basi il fenomeno dell' idrolisi è causato o grandemente aiutato dall' elettrolisi.

Abbiamo osservato nel corso del presente lavoro che i due bromidrati delle basi isomere dimetilpropioniltetina



(α) (β)

sono molto diversamente idrolizzate, tanto che dai calcoli apparisce che la (β) è circa 60 volte meno idrolizzata della (α) perciò di altrettanto più energica. Questo mostrerebbe che la vicinanza dei due ioni H e Br favorisce l' idrolisi, mentre se l' idrolisi avvenisse come ordinariamente per azione dell' acqua dissociata e corrispondente formazione dell'idrato, non si saprebbe spiegare la causa della forte differenza, perchè fra le basi isomere che stanno fra loro nella stessa relazione delle due propioniltetine, come per esempio la propilammina e l' isopropilammina, non esiste questa differenza di energia, la prima di queste due avrebbe un valore K = 0.047 e la seconda K = 0.053 (2). Ci proponiamo di seguitare e di estendere questi studî, esaminando altre basi analoghe, e inoltre di vedere se considerazioni stereochimiche applicate alla nostra ipotesi possano far prevedere l' energia delle stesse.

(1) Ostwald, Journal f. prakt. Chem., XXXV, pag. 121; Bredig, loco citato.
(2) Bredig, loco citato.

Patologia vegetale. — *Etiologia della Malsania del Corylus Avellana L.* (1). Nota del dott. Ugo Brizi presentata dal Corrispondente R. Pirotta.

Da molti anni nell'Avellinese e nella Terra di Lavoro le piante di Nocciolo, che costituiscono il principale, ed in certi paesi l'unico prodotto del suolo, sono affette da una speciale malattia, nota volgarmente sotto il nome di *Malsania del Nocciolo*.

Il carattere più saliente della Malsania è la precoce caduta dei frutti i quali, fin dal luglio e nell'agosto, si staccano e cadono prima di maturare, perciò, talvolta, il prodotto è annientato del tutto, in modo da ridurre alla miseria assoluta i coltivatori che su quel prodotto solo, abbastanza rimuneratore quando la coltura non sia avversata dai nemici, basano la loro esistenza.

In questa triste annata nella più parte degli estesi noccioleti dell'Avellinese, ma specialmente nell'altipiano di Visciano, in Terra di Lavoro, i danni lamentati sono stati più gravi che non negli anni scorsi.

Recatomi nel territorio del comune suddetto per incarico del Ministero della Agricoltura I. e C., per ispezionare i corileti, potei io stesso farmi una idea del danno gravissimo prodotto da questa malattia della quale è sempre fin qui stata ignota la causa.

Le piante di *Corylus* malate presentano anzitutto un aspetto di deperimento generale i cui caratteri esteriori sono, su per giù, identici a quelli già descritti dal Comes il quale si occupò di tale argomento dodici anni or sono (2).

Le foglie delle estremità dei rami sono in generale ingiallite e clorotiche e cadono facilmente a terra, i rami dell'anno (pertiche) presentano alla estremità una vegetazione stentata, alla base dei tronchi nascono dei virgulti anormali, e le nocciole, i cui amenti femminei si producono nell'anno precedente in gran numero, e sembra alleghino perfettamente, cadono invece immature insieme colla cupola che le avvolge, mentre le poche che restano sull'albero sono di qualità scadentissima, e spesso addirittura inutilizzabili.

Le nocciole raramente presentano all'esterno caratteri ben visibili di deperimento, e solo in qualche caso ho notato l'atrofia totale o parziale del frutto; ma se però si osservi il loro contenuto, si trova che i cotiledoni sono fin da principio piccoli e piuttosto atrofici, mentre il pericarpio è normale,

(1) Lavoro eseguito nella R. Stazione di Patologia vegetale di Roma; settembre, 1897.

(2) Comes O., *Sulla malattia del nocciolo* ecc. Atti del R. Istituto d'incoraggiamento, vol. IV, ser. III, 1885.

poi, a mano a mano i cotiledoni stessi imbruniscono, non crescono più di volume come se stesse loro per mancare la sostanza di riserva necessaria alla loro costituzione completa e vengono, dirò così, a mano a mano riassorbiti, senza che alcuna causa parassitaria vi concorra; da ciò avviene che quando il pericarpio è perfettamente lignificato e il frutto sembra all'esterno maturo, i cotiledoni invece sono totalmente spariti. Allora generalmente i frutti cadono dall'albero al minimo urto insieme colla cupola, e, aprendo le nocciole cadute, si trovano vuote completamente, appena con qualche avanzo dello spermoderma e dell'embrione.

In qualche caso nelle nocciole giovanissime, quando per una ragione qualunque (puntura d'insetti, screpolatura od altro) si stabilisce una soluzione di continuità nel pericarpio, i cotiledoni marciscono e si trasformano invece quasi sempre in un liquido putrescente e viscoso che fuoriesce per la soluzione di continuità, e che contiene dei bacilli ed altri microrganismi della putrefazione e sul quale prosperano diversi funghi (*Fumago, Macrosporium, Cladosporium*); quest'ultimo carattere, che i contadini del luogo danno come primario e che credono sia in tutti i casi un inizio della malattia, non ho riscontrato che di rado, e in circostanze tali da non doverne tener quasi affatto conto, essendo invece un fenomeno che si produce ogni qualvolta il pericarpio permetta l'ingresso di microrganismi e che accade, sebbene più di rado, anche nei corileti non colpiti dalla Malsania.

Trattandosi di una cultura sì importante e di danni così rilevanti, le cause della Malsania hanno preoccupato moltissimo pratici e tecnici, ma tutte le opinioni proposte per spiegarne l'etiologia, fra le quali quella del Comes, non bastano a spiegare i fenomeni sopradescritti.

Il Comes (l. c.) ritiene la Malsania dovuta *esclusivamente* all'azione del gelo, ed attribuisce senz'altro i danni da lui riscontrati nel 1885, al rigidissimo inverno del 1879-80, il quale indebolì le piante a tal segno che cinque o sei anni dopo erano ancora infruttifere e presentavano i caratteri sopradescritti.

Questo fatto può essere vero per l'anno in cui il prof. Comes studiò il deperimento dei Noccioli, il quale infatti da allora diminuì come osservò anche due anni dopo l'Alfonso [1], ma non è sufficiente a spiegare come sia poi, senza che altri inverni rigidissimi siano sopravvenuti, risorta più gagliarda e che abbia menata strage specialmente l'anno scorso, e quest'anno, nei quali anni si ebbero a notare anzi inverni assai miti. Inoltre nei corileti più danneggiati dalla Malsania, non ho mai rinvenuti i caratteri proprî delle piante legnose danneggiate dal gelo e non ho mai notato, se non nei noccioli molto vecchi, le spaccature caratteristiche e l'aspetto speciale del legno dei rami giovani sottoposto all'azione del gelo; in varî luoghi poi mi sono

[1] Alfonso, *Monografia del nocciolo*, 1887, pag. 420.

assicurato che i noccioli, che quest'anno presentavano sintomi così allarmanti, da anni e anni non avevano subìto mai gelate primaverili.

Il prof. Comes aggiunge poi che rinvenne la Malsania più violenta e più dannosa nei luoghi bassi di pianura anzichè di colle, mentre in quest'anno i danni maggiori, a quanto ho potuto osservare nell'altipiano Viscianese, e a giudizio dei coltivatori stessi, ha infierito intensamente al piano e al colle, ma preferibilmente nei luoghi più alti, collini e meglio esposti.

Se l'azione del gelo anche remota non è sufficiente a spiegare la Malsania, quanto si sa finora sui parassiti vegetali ed animali del *Corylus* lo spiega ancor meno. Negli estesi corileti visitati nel Viscianese molte crittogame ho riscontrato sulle foglie (*Labrella Coryli*, *Gnomoniella Coryli*) altre sui frutti (*Phyllactinia suffulta*, *Monilia fructigena*, *Macrosporium commune*, *Trichothecium roseum*), ed alcuni parassiti animali fra cui il *Balannis nucum;* ma nè le crittogame suddette nè quest'ultimo insetto, il quale in quest'anno si è mostrato dannoso sì, ma come di consueto, ci danno ragione certa dello stato deperente dell'intera pianta, e sopratutto della caduta anticipata delle nocciole e dell'essere anche le poche rimaste, senza cotiledoni quasi tutte.

Tuttavia lo stato languente dell'intera pianta, che si può assomigliare un po' a quello della vite colpita dalla fillossera, mi fecero supporre una qualche affezione del sistema radicale, tanto più che l'attenzione di quanti studiarono la Malsania del nocciolo non sembra siasi portata mai sul sistema radicale.

Il Comes, è vero, parlando delle grosse radici di piante deperite, dice che vi si rinvengono degli spacchi e che anche le radici minori finiscono talvolta col marcire per causa del morbo, ma non ci dà alcuna ragione di tale marciume che attribuisce sempre ed esclusivamente alla nociva azione del freddo, e specialmente del disgelo.

Nei numerosi corileti visitati nel Viscianese la mia attenzione si è preferibilmente portata sul sistema radicale il quale presenta una alterazione dovuta certamente a causa parassitaria la quale azione si estende probabilmente a tutti i corileti colpiti da Malsania.

Esaminando attentamente non già le grossissime radici le quali, anche nei nocciuoli più languenti, si presentano abbastanza sane e senza ombra di marciume, ma invece le radici minori, della grossezza di una cannuccia di penna fino alle più sottili barboline, si resta colpiti da un numero stragrande di piccoli bitorzoletti che accompagnano tutte le radici, specialmente le sottilissime e che non sono visibili se le radici stesse non siano accuratamente liberate dalle particelle terrose mediante lavatura.

Tali bitorzoletti assomigliano, in certi casi, ai rigonfiamenti prodotti dalla fillossera radicicola sulle radici della vite e si sarebbe anche tentati in molti altri casi, specialmente nelle radicelle sottilissime, di crederli tu-

bercoli radicali simili a quelli che si rinvengono nelle radici delle piante leguminose.

Alcune di tali nodosità sono isolate sulle sottili radici, qualche volta sono appaiate, ma più spesso riunite in una lunga serie che occupa varî centimetri di lunghezza delle radicelle stesse, nelle quali si rinvengono tali nodosità o tumoretti specialmente nei punti di ramificazione, dove formano dei grossi bitorzoli alla costituzione dei quali contribuisce una forte ipertrofia dei tessuti delle radici stesse.

Le dimensioni di siffatte escrescenze sono variabilissime e vanno dalla grossezza di una capocchia di spillo nelle radici sottili, fino alla grossezza di un pisello nelle radici più grosse, nelle quali però la forma delle escrescenze non è così ben definita come nelle radici sottili giacchè la presenza dei bitorzoli produce una ipertrofia nelle radici stesse, e siccome l'escrescenza si produce e permane sulle radici mentre queste si accrescono, non di rado accade che si producano delle spaccature, a cicatrizzare le quali si formano delle listarelle di sughero tra una escrescenza e l'altra e tra i tessuti interni ed esterni della radice, di modo che in alcune radici piuttosto grosse (diam. 3-5 mm.) si formano da un solo lato, o più di rado tutto intorno, delle ipertrofie di tessuto tali da somigliare ai tumori rognosi dei tralci della vite.

Osservando con una lente le descritte escrescenze, si riconosce che non trattasi già di semplici ipertrofie, ma di vere galle o cecidii nei quali è riconoscibile perfettamente il foro di uscita dell'animale che l'ha prodotto, galle che io credo nuove perchè finora non descritte, nè da alcuno accennate sulle radici del nocciolo avellano, galle che non si trovano mai sulle radici dei noccioli sanissini.

Rimandando ad una mia prossima Nota, corredata dai relativi disegni, lo studio completo di queste singolari produzioni dal lato anatomico, istologico ed istogenico, quale sarà possibile fare raccogliendo nuovo materiale nella prossima primavera, accennerò intanto ora che la struttura di tali galle è assai interessante giacchè nelle radici giovanissime la camera interna della galla interessa quasi esclusivamente il cilindro corticale, mentre il cilindro centrale non prende parte alla ipertrofia che costituisce il nodulo radicale; siccome però la camera interna della galla, la quale si produce evidentemente per la puntura sulle più giovani radici, cresce lentamente e non raggiunge che, relativamente, piccole dimensioni, la radice stessa nel suo accrescimento si ipertrofizza intorno alla camera stessa, e avviene una singolare formazione legnosa che finisce coll'avvolgere la camera intera della galla, la quale in certe radici più vecchie, sembra che abbia origine e sviluppo nel legno stesso.

Sezionando trasversalmente una radice in corrispondenza di una o più galle, giacchè una sola sezione può interessare fino a tre galle simultaneamente, si rende manifesto quale danno possano produrre al funzionamento

della radice stessa le galle così prodotte, giacchè tutti i tessuti in vicinanza della camera delle galle sono o ipertrofizzati o differenziati; il fascio vascolare è rudimentale nelle radici sottilissime colpite, mentre nelle radici più grosse tutti gli elementi del legno appaiono infiltrati di gomma e ripieni di una sostanza bruna, analoga a quella che trovasi in altre affezioni del sistema radicale in altre piante (agrumi); finalmente anche nelle radici un po' più grosse per un certo tratto intorno alla galla stessa, i grossi vasi sono otturati da numerose tille.

È chiaro perciò che nelle singole radicelle colpite la porzione ammalata non può funzionare, e il sistema conduttore ha perduto la capacità, perdendo anche la sua continuità col sistema assorbente. Nelle piante di *Corylus,* da me osservate, in tutte senza eccezione, la massima parte delle sottili radici presentano più o meno numerose tali singolari galle prodotte evidentemente da un insetto, del quale rinvenni la piccolissima larva nascosta nell' interno della camera gallicola, ma la stagione avanzata non ha permesso di poter determinare a quale insetto, probabilmente un piccolo coleottero, spetti la formazione di tale galla sulle radici.

Considerando poi la natura delle lesioni che la galla stessa produce sulle radici, nelle quali nei casi più frequenti, tutta la porzione che trovasi tra la galla ed il sistema assorbente, cessa quasi del tutto di funzionare, e considerando che tali galle sono estremamente numerose, anche a pochi millimetri di distanza dalle micorize delle estremità delle sottilissime radici, è chiaro, senza ombra di dubbio, che alla pianta deve venirne danno assai grave.

Infatti la nutrizione di una pianta nella quale non solo il sistema assorbente dell' acqua e dei sali dal terreno, ma anche il sistema conduttore, siano così ostacolati, non può essere che imperfetta, e gli effetti di questa insufficienza, paragonabili a quelli che si producono nella fillossera della vite, si palesano appunto coi caratteri della *Malsania,* cioè: un languore generale della pianta senza causa apparente, nonostante le cure culturali e senza che si presentino avversità di clima, l' anticipata caduta e la clorosi delle foglie, lo stentato sviluppo dei nuovi rami, la produzione di polloni al piede e soprattutto la deficienza di sviluppo dei frutti che cadono anzitempo, senza poter raggiungere la maturazione completa. Inoltre giova notare che nei corileti visitati, i pochissimi che produssero poche nocciole sane, avevano le radici se non immuni, almeno su di esse le galle erano assai rare.

L' indicare ora un rimedio contro tale grave affezione del sistema radicale, è certo prematuro senza conoscere ancora la natura e le abitudini dell' animale che produce la galla stessa, nè si possono neppure consigliare i sistemi curativi attualmente in uso contro simili malanni, come il solfuro di carbonio ecc., pel caso, speciale nel nocciolo, delle micorize, giacchè il rimedio in tal caso rischierebbe di esser forse peggiore del male; è però probabile che, seguendo l' andamento della malattia nella ventura primavera, si riesca a consigliare qualche rimedio ai travagliati coltivatori di questa preziosa pianta.

Patologia. — *Risultati delle ricerche fatte in India sulla vaccinazione preventiva contro la peste bubbonica e sulla sieroterapia.* Nota di ALESSANDRO LUSTIG, presentata dal Socio BIZZOZERO.

Scoperto l'agente specifico della peste e resi noti dal Yersin i suoi primi sperimenti d'immunizzazione degli animali contro la peste, ci ponemmo (Lustig e Galeotti) nel decembre 1896 alla ricerca di un metodo sicuro e rapido di vaccinazione preventiva. Dopo aver tentato invano varî metodi, per ottenere un'*immunità attiva*, ricavammo per via chimica dal corpo dei bacilli pestiferi, virulenti e di recente coltivazione, una sostanza tossica (nucleoproteide) affatto libera da bacteri vivi o morti, la quale iniettata in minime dosi sotto cute agli animali sensibili, conferisce loro, dopo qualche giorno, un'immunità attiva di lunga durata. I ratti, che ammalano facilmente di peste per infezione naturale, si dimostrarono resistenti, anche dopo due mesi, all'inoculazione intraperitoneale di grandi quantità di colture virulentissime.

Questo vaccino è in dosi singole di 2 milligr. quasi innocuo per l'uomo, che reagisce con leggeri fenonemi locali e generali della durata di 2 giorni.

Già i piccoli animali da laboratorio, vaccinati ripetutamente con piccole dosi danno, dopo qualche tempo, un siero dotato di spiccate proprietà curative; e dal cavallo, vaccinato con forti dosi, si ricava, dopo qualche settimana, un siero di sangue pure molto attivo.

I risultati di tutte queste ricerche vennero comunicati in ogni loro particolare, nell'aprile e maggio 1897 all'Accademia medica di Torino.

Le nostre ricerche richiedevano un indirizzo più pratico e perciò mi prefissi fin dal marzo a. c. di portarmi a Bombay, dove infieriva terribile la peste; ma per ragioni indipendenti dalla mia volontà, dopo aver superato non pochi ostacoli, mi riuscì di partire per l'India, coll'appoggio del nostro Governo e di quello inglese, solo verso la fine di maggio, assieme al dott. Gino Galeotti e al dott. Ferd. Malenchini, aiuto alla cattedra di anatomia patologica. Una parte delle spese venne sostenuta personalmente dai componenti la spedizione.

Arrivammo a Bombay il 12 giugno e subito dopo c'installammo col nostro completo laboratorio di bacteriologia, in una sala assegnataci nel *Municipal Bulding*. L'esperienze sugli animali grossi si fecero nel *Parel Veterinary College*, col concorso e aiuto degli assistenti di quella scuola.

Noi arrivammo a Bombay al principio del monsone, mentre, contro ogni aspettativa, l'epidemia appariva in questa città in lento decrescimento: poichè si riteneva generalmente che il caldo e l'enorme umidità mantenuta dalla ug-

giosa stagione delle pioggie torrenziali, dovessero favorire lo sviluppo e la propagazione del microbo specifico. Però verso la fine di giugno, vista la enorme mortalità giornaliera, di gran lunga superiore a quella normale, che non trovava giustificazione nemmeno coll'incipiente epidemia colerica, si istituirono da parte dell'autorità le visite mediche di casa in casa, e si scoprirono non pochi casi gravi rimasti nascosti. E quasi contemporaneamente, come risulta dalle pubblicazioni officiali nella Gazzetta di Bombay, risorse veemente la peste in parecchi altri distretti della Presidenza, come a Poona, Urania e Lanwoli, ove venne localizzata per le energiche misure prese dal Comitato contro la peste (*Plague Committé*, istituito col *The Epidemic Diseases Act. 7 Maggio 1897*).

È utile ricordare che ad onta che, come si è detto, nelle prime settimane, dalle statistiche officiali risultasse il sensibile decrescimento dell'epidemia, la mortalità fra i colpiti di peste era ancor sempre altissima: la solita. Per noi il materiale era già allora abbondante, e il nostro compito veniva relativamente facilitato dal fatto che il frazionamento dei malati nei varî ospedali, era a paragone del periodo antecedente, limitato assai, venendo essi quasi tutti accolti nell'Artur Road Hospital.

Per il forte appoggio avuto dal presidente del *Plague Committé*, general Gatacre, che disponeva di pieni poteri in tutta la Presidenza di Bombay, il nostro lavoro reso penoso dalla stagione e dalle enormi distanze, venne alquanto alleggerito. Così pure dobbiamo molto ai colleghi dott. Weir, capo del Health Department, al dott. Gerson De Cunha, al dott. Choksey, direttore dell'Artur Road Hospital, e ai suoi assistenti indigeni, ai loro medici militari di Poona capitani dott. Jones-Lloyd, e dott. Jackson e ai assistenti. Le osservazioni cliniche da me fatte, saranno oggetto di una Nota a parte; riferisco ora sulle *vaccinazioni preventive*.

1. Il nostro vaccino, se ricavato, col metodo descritto in altre pubblicazioni (Vedi Resoconti dell'Accad. di Torino 1897), da colture recenti e virulenti, si conserva, raccolto con ogni cautela, sterile e attivo anche per qualche mese.

2. Allo stato secco non perde le sue proprietà, si mantiene sterile e offre anch'esso il grande vantaggio di permettere la dosatura della sostanza attiva, per ogni singola inoculazione.

Se anche altri metodi, usando colture attenuate e virulenti, dimostrassero di conferire l'immunità attiva, senza produrre alcun danno al vaccinato, essi non potrebbero concedere la possibilità di stabilire con precisione la quantità del *vaccino attivo* usato.

3. Dopo aver stabilito con parecchie osservazioni che l'uomo sano risponde alla vaccinazione sotto la cute del braccio, con fenomeni locali e generali, che sono sempre leggeri, se anche di differente intensità a seconda della costituzione del vaccinato, pensammo di provare sull'uomo il valore preventivo del vaccino.

Attendemmo l'occasione che per essere decisiva non si doveva presentare che sotto una forma; la peste avrebbe dovute scoppiare veemente in un agglomerato, però non troppo piccolo, di persone, conviventi fra loro in intimo contatto, e passibili di un rigoroso isolamento. E in tal caso la vaccinazione dovrebbe esser estesa a tutti, nel periodo ascendente dell'epidemia, tenendo poi i vaccinati a contatto dei malati: cosa invero molto facile in India dove i malati vengono assistiti dai congiunti.

Di questi esempî, non ne annovera finora la storia della vaccinazione contro la peste. E di nessun valore sarebbero state per noi le vaccinazioni fatte in persone, che per condizioni sociali ottime di rado ammalano; o nella popolazione vagabonda e povera la cui sorte rimane ignota, o in quella non agiata più civile e resistente alla peste, che rimane per ultima nei paesi infetti, mentre i più sono fuggiti o morti. E nessun valore hanno, secondo me, questi tentativi, poichè non si fanno poi, nè negli Ospedali, nè altrove, dei rilievi per conoscere se i colpiti furono precedentemente vaccinati.

A noi si presentò a Poona una occasione veramente propizia, quando scoppiò la peste fra i soldati nativi e le loro famiglie del 2° regg. Lancieri di Bombay, ma per ragioni politiche e d'ordine morale in rapporto ai sentimenti religiosi di quella gente, l'autorità non potè assecondare il nostro desiderio di vaccinarli mentre si concesse di trattare i malati col siero.

Molti ritengono che questo problema della vaccinazione preventiva possa venir risolto anche cogli sperimenti sulle scimmie, vista la sensibilità di questo all'azione del bacillo specifico, e l'analogia di decorso morboso e di quadro anatomico fra questi animali e l'uomo. Per ciò consigliai ai dott. Galeotti e Malenchini d'intraprendere delle ricerche sistematiche, *per vedere se il nostro vaccino conferisce anche alle scimmie, come ai ratti, l'immunità attiva.*

Questi studî vennero eseguiti nel *Parel Veterinary College*, dove sperimentarono anche altri medici accorsi in quel tempo a Bombay, coll'assistenza del personale della Scuola. Le scimmie sane vennero fornite dal *Veterinary College* e in parte dal mercato.

Nelle piccole scimmie grigie, che meglio si prestano all'esperienza perchè sensibili anche a minime quantità di bacilli pestiferi, si provocò la *forma bubbonica* coll'inoculazione sotto cute di $^1/_4$ e meno di ansa di platino di coltura virulenta, stemprata nell'acqua dist. (1 c. c.); e quella *setticemica*, più grave, con minor quantità di coltura iniettata nella cavità peritoneale. Nel 1° caso si ha uno o più bubboni in prossimità al punto d'inoculazione; la febbre è alta, la lingua è coperta di uno strato madreperlaceo, le congiuntive iniettate, e la morte avviene al più tardi nella 4ª giornata. Nella setticemia la morte avviene dopo 24 fino 48 ore. Le vaccinazioni si fecero sotto la cute del braccio o della coscia, con *sostanza* secca o con quella fresca preparata a Bombay da colture virulenti, avute dal dott. Stricker,

membro della Commissione tedesca, o ricavate dal dott. Malenchini direttamente dal cadavere umano.

Le prove d'infezione vanno fatte soltanto qualche giorno dopo che le scimmie, come avviene anche nei ratti, si sono rimesse dagli effetti della vaccinazione ed hanno sicuramente acquisita l'immunità. Gli animali vaccinati e quelli testimoni vennero infettati nella cavità peritoneale, o sottocute con colture sicuramente virulente, prendendo per i vaccinati una quantità di coltura corrispondente a una grande ansa di platino, stemperata nell'acqua dist. (1 c. c).

Riassumiamo i risultati. Sei scimmie vennero vaccinate in 3 volte ed ebbero in tutto 1,705 a 1,41 centigr. di sostanza attiva; due scimmie ebbero in due volte 1,41 centigr. di sostanza attiva; due scimmie vennero trattate in una sola vaccinazione con 1,88 centigr. Uno di questi due animali morì poco dopo, l'altro si rimise; e queste due ultime esperienze ci dimostrano la forte tossicità della sostanza. Noi abbiamo colle ripetute vaccinazioni in un solo animale usato forti dosi complessive, il che non è neppure necessario per ottenere una salda immunità. Tutti gli animali vaccinati sopportarono l'inoculazione, per le due vie più volte citate, di una grande quantità di coltura, di cui la decima parte è bastante per provocare per via peritoneale la morte delle scimmie non vaccinate; qualche animale vaccinato presentò una semplice e passeggera insignificante reazione locale dovuta alla grande quantità del materiale inoculato sottocute. In due casi l'infezione si fece dopo 18, in un caso dopo 24, in tre scimmie dopo 22 giorni, in altre tre dopo 16 giorni dall'ultima vaccinazione.

La durata massima dell'immunità, in seguito alla vaccinazione, si potrà stabilire da noi fra qualche mese su scimmie ormai vaccinate.

È inutile ricordare altri sperimenti sulle scimmie fatti a scopo di stabilire la virulenza delle colture, la tossicità del vaccino ecc.; o rammentare che ogni infezione delle scimmie vaccinate era accompagnata da quelle di riprova su animali della stessa specie, e per l'identica via. Vista la sensibilità delle scimmie per la peste e data l'affinità filogenetica di questo animale coll'uomo, queste ricerche acquistano un singolare valore.

Esperienze di sieroterapia nelle scimmie.

Guidato dai criterî esposti poc'anzi, credetti opportuno di pregare i dottori Galeotti e Malenchini di intraprendere delle ricerche sieroterapiche sulle scimmie. Si scelsero per ciò animali non troppo robusti, fra le scimmie grigie le più sensibili, che vennero infettate unicamente per la via peritoneale. Per provare l'efficacia del siero da noi preparato dal cavallo, non si poteva preferire che la forma più grave d'infezione sperimentale.

A quattro scimmie s'iniettò per lo più sotto cute, dopo circa 4 ore dall'infezione, provocata con abbondante e virulenta coltura, ricavata dal cadavere umano, da 5 a 10 c. c. di siero (1), quando i fenomeni morbosi erano ormai indubbiamente manifesti.

A due scimmie ormai malate il siero venne somministrato dopo 5 ore dall'infezione. Contemporaneamente all'iniezione del siero, si fecero colture dal sangue, che riuscirono in cinque animali negative, in una positiva. Delle sei scimmie curate, cinque guarirono rapidamente, una debole oltremodo, dal sangue della quale si ricavò il bacillo, morì. Gli animali testimoni non vaccinati trattati nel modo il più scrupoloso, con minor quantità di materiale di coltura di identica provenienza morirono senza eccezione.

Il siero si dimostrò adunque mezzo efficace per curare nelle scimmie la forma più grave d'infezione, ma esso non può corrispondere quando l'organismo debole di natura e malato, non disponga più di quella forza di riserva che, secondo ogni probabilità trova il suo stimolo nel siero. Resta a vedere fino a qual grado di diffusione dei bacilli nell'organismo il siero è ancor attivo. Per ragioni materiali e locali ciò non ci fu possibile di stabilire.

La sieroterapia nell'uomo.

La diagnosi clinica della peste a decorso tipico, e epidemia in corso, non offre all'esperto difficoltà. Manifesti i bubboni, la ricerca bacteriologica non è necessaria; essa è utile, benchè talvolta incerta, quando quelli non sono ancor visibili, e nelle forme setticemiche in genere. Se in queste l'esame del sangue (colture) è negativo, la coltivazione del liquido estratto, per puntura, dalla milza, dalle pustule cutanee, o da altri tessuti può essere vantaggiosa.

Trattandosi di provare un nuovo medicamento noi operammo in modo da assicurarci, con ogni mezzo, la giustezza della diagnosi.

Il nostro siero, conservato, anche durante il viaggio, in ambienti raffreddati artificialmente, venne a preferenza somministrato ai malati ritenuti gravi (2). Un medico esperto può facilmente stabilire la gravità del caso, e quindi la prognosi, in generale, salvo nei casi leggieri che guariscono da sè, è infausta, come lo dimostra la mortalità a Bombay dove secondo le statistiche officiali fino il 1° settembre 1897 su 12796 colpiti ne morirono 10,786 (3). Gravissime sono le forme, con o senza bubboni, con fenomeni di setticemia, e grave è la forma bubbonica a temperatura altissima non re-

(1) Per la preparazione del siero vedi 3ª Nota nel Giornale dell'Accademia medica di Torino, 1897. Per queste ricerche come nelle esperienze sull'uomo venne adoperato il medesimo siero.

(2) La scelta di questi malati venne quasi sempre fatta dagli stessi medici degli spedali. Le ricerche bacteriologiche a scopo diagnostico-clinico vennero eseguite in qualche caso, oltrechè da noi, anche dal prof. Lewin di Pietroburgo.

(3) Dal Bollettino del 1° settembre 1897, pubblicato dal Health Office di Bombay.

mittente, con debolezza cardiaca, con polso frequente dicroto, deliri e profonda apatia, con respirazione frequente senza fenomeni polmonari, tumori della milza, sudori freddi, albume nell'orina, renitenza d'orina.

È difficile di poter stabilire con precisione il periodo d'incubazione, e il giorno d'inizio della malattia.

Trenta malati di peste vennero curati col siero; di questi ne morirono 4, al più tardi 48 ore dal trattamento; oltre a ciò si somministrò il siero per errore diagnostico e senza effetto, ad un malato di pneumonite da diplococco, il quale morì.

Dei 30 malati 12 avevano bubboni all'inguine, 4 soli alle ascelle, 5 varî bubboni in diverse regioni, 2 all'occipite, 2 all'angolo mascellare, 1 una diffusa infiltrazione periglandolare all'inguine destro, 4 non presentavano bubboni. Morirono due malati con bubboni e setticemia, due con setticemia senza bubboni apparenti.

In singoli casi gravissimi, inoltrati, s'iniettò nella coscia in una sol volta da 40 a 60 cc. di siero; di solito questa dose veniva frazionata e così somministrata in 12 fino 36 ore. Rapido fu il riassorbimento. In nessun caso si videro fenomeni morbosi locali.

Gli effetti del siero sono: abbassamento della temperatura, talvolta collasso leggero; diminuzione del dolore locale, della cefalea, del delirio. In alcun malato si verificò la suppurazione del bubbone, o le frequenti complicazioni secondarie.

Il siero si mostrò efficace anche quando colla puntura si verificarono (mediante colture) i bacilli in organi interni (milza, fegato) o in altri tessuti. Inefficace è il siero quando i bacilli si trovano numerosi nel sangue circolante (setticemia) o nelle forme avanzate, con gravi fenomeni d'intossicazione.

40 cc. di siero iniettati in una sol volta in persone non malate, o in malati di malaria o di pneumonite crupale non hanno alcuna azione.

Queste osservazioni cliniche ricordate per ora qui, colla massima brevità, dimostrano l'efficacia indiscutibile del siero, in una malattia che diede a Bombay circa l'85 % di mortalità.

Dopo questi risultati si avrebbe potuto, disponendo di una ricca fonte di produzione di siero, trattare con esso tutti indistintamente i malati accolti negli spedali, e così stabilire un confronto fra la precedente mortalità e quella che ne risulta dal nuovo trattamento, benchè questo metodo statistico comparativo, sarebbe, per ragioni che qui non è il caso di esporre, di non facile attuazione in India, e avrebbe perciò un valore scientifico ben relativo.

Allo scopo suddetto avevamo incominciato a immunizzare un cavallo, che dimostrò di tollerare bene dosi di vaccino anche maggiori di quelle usate in altro esperimento, ma, esauriti ormai i fondi di cui disponevamo per vivere in India, dovemmo con dolore declinare gli aiuti materiali offertici dal dott. Weir capo dell'Ufficio sanitario, per questa costosa produzione di siero, e far ritorno in Italia dopo due mesi di soggiorno in India durante la peggiore delle stagioni.

Patologia. — *Sulla possibile trasmissione per eredità o per allattamento della immunità acquisita verso la peste bubbonica.* Nota di A. Lustig e G. Galeotti, presentata dal Socio Bizzozero.

Le nostre ricerche, intraprese collo scopo di studiare se è possibile la trasmissione per eredità o mediante l'allattamento della immunità verso la peste bubbonica acquisita artificialmente, vennero eseguite sui ratti, animali, come è noto, assai sensibili a questa malattia.

1° quesito. — I nati da madre efficacemente vaccinata durante la gravidanza acquistano anch'essi la immunità?

A questo scopo si immunizzarono col solito vaccino, preparato di recente, quattro femmine adulte normali e gravide. Esse si dimostrarono resistenti, come gli altri vaccinati, all'azione del bacillo specifico e virulento, inoculato sotto la cute.

Tutti i nati (18) da queste femmine e da esse allattati, vennero infettati, alcuni, dopo tre, altri dopo otto settimane nella cavità peritoneale o sottocute. Morirono tutti egualmente di peste, nello stesso periodo di tempo degli animali testimoni della medesima età.

2° quesito. — I nati da madre vaccinata prima del concepimento, e da padre non vaccinato, sono immuni, per ereditarietà, verso la peste?

Cinque femmine non gravide e vaccinate da sette settimane e che si dimostrarono resistenti a qualsiasi forma di peste, vennero poste per parecchi giorni a contatto di due maschi non vaccinati.

I nati (26) da queste femmine e da esse allattati non resistettero all'azione del bacterio specifico, virulento, inoculato durante l'allattamento o ad allattamento finito.

3° quesito. — I nati da madre vaccinata prima del concepimento e da padre vaccinato sono immuni verso la peste?

Quattro femmine non gravide vaccinate con successo vennero lasciate a contatto di due maschi pure vaccinati.

Anche i nati (22) da questi animali si mostrarono dopo settimane o due mesi egualmente sensibili verso la peste come i ratti non vaccinati.

Dalle esposte esperienze, che sono per quanto ci consti, le uniche eseguite finora col microbo della peste, risultano i seguenti fatti:

1° I principî vaccinanti contro la peste introdotti nell'organismo materno durante la gravidanza non conferiscono nè immunità, nè resistenza, ai figli.

2° L'immunità acquisita mediante la vaccinazione prima del concepimento non viene trasmessa dalla madre ai figli.

3° Neppure il padre reso immune artificialmente è capace di conferire l'immunità ai figli.

4° Nemmeno l'allattamento per opera di madre sicuramente vaccinata, giova al conferimento dell'immunità verso la peste.

Questi risultati stanno in aperta contraddizione con altri, ottenuti di recente, per altre immunità conferite artificialmente, come lo provano le note ricerche dell'Ehrlich e di altri.

P. B.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 7 novembre 1897.

F. Brioschi Presidente.

MEMORIE E NOTE
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Astronomia. — *Sulle macchie, facole e protuberanze solari osservate al R. Osservatorio del Collegio Romano nel 2° e 3° trimestre del 1897.* Nota del Socio P. Tacchini.

Ho l'onore di presentare all'Accademia i risultati delle osservazioni solari fatte nel 2° e 3° trimestre del corrente anno all'Osservatorio del Collegio Romano. La stagione fu favorevole, così che il numero dei giorni di osservazione è rilevante in ciascun mese. Ecco i risultati per le macchie e per le facole.

1897

Mesi	Numero dei giorni di osservazione	Frequenza delle macchie	Frequenza dei fori	Frequenza delle M+F	Frequenza dei giorni senza M+F	Frequenza dei giorni con soli fori	Frequenza dei gruppi di macchie	Media estensione delle macchie	Media estensione delle facole
Aprile . . .	25	4,20	6,24	10,44	0,12	0,16	3,28	30,08	67,71
Maggio . . .	25	1,88	3,84	5,72	0,20	0,00	1,56	29,48	55,44
Giugno . . .	29	1,59	1,55	3,14	0,31	0,00	1,14	13,13	48,10
2° trimestre	79	2,51	3,76	6,27	0,22	0,05	1,95	23,63	56,81
Luglio . . .	31	3,26	4,90	8,16	0,00	0,00	2,48	31,26	66,13
Agosto . . .	28	2,71	3,71	6,42	0,00	0,00	1,61	31,11	73,75
Settembre .	28	4,93	14,50	19,43	0,00	0,00	4,72	43,86	65,39
3° trimestre	87	3,62	7,61	11,23	0,00	0,00	2,92	35,26	68,35

Il fenomeno delle macchie solari ha continuato a diminuire nel 2° trimestre, risultando le medie tutte molto inferiori a quelle relative al 1° trimestre 1897; in corrispondenza di ciò si fece maggiore la frequenza dei giorni senza macchie e senza fori; nelle facole invece la diminuzione è piccola in confronto alla precedente serie. Le osservazioni furono eseguite da me in 65 giornate, in 12 dal sig. Vezzani e in 2 dal sig. Palazzo.

Nel 3° trimestre il fenomeno delle macchie presenta un aumento in confronto del 2° trimestre, come pure si verifica un aumento nell'estensione delle facole; è dunque da rimarcarsi il minimo secondario avvenuto nel mese di Giugno. Nel 3° trimestre le osservazioni furono fatte da me in 57 giorni e in 30 dal sig. Vezzani.

Per le protuberanze il numero delle giornate di osservazione è pure rilevante come vedesi nella seguente tabella.

1897

Mesi	Numero dei giorni di osservazione	Medio numero delle protuberanze per giorno	Media altezza per giorno	Estensione media	Media delle massime altezze	Massima altezza osservata
			″	°	″	″
Aprile . . .	21	3,86	34,9	1,4	40,1	65
Maggio. . .	23	3,30	33,2	1,4	39,4	60
Giugno . . .	28	4,00	36,6	1,4	43,4	74
2° trimestre	72	3,74	35,0	1,4	41,1	74
Luglio . . .	30	2,57	29,9	1,1	36,0	80
Agosto . . .	27	3,96	36,1	1,5	49,9	140
Settembre .	26	5,23	37,2	1,3	50,7	90
3° trimestre	83	3,84	34,2	1,3	45,1	140

Nel 2° trimestre anche nel fenomeno delle protuberanze solari si verificò una diminuzione e nessuna protuberanza fu osservata degna di speciale menzione. Le osservazioni furono eseguite da me in 56 giorni ed in 16 dal sig. Palazzo.

Ben poca è la differenza fra le medie ricavate pel 3° trimestre e quelle relative al 2°, così che si può dire che il fenomeno delle protuberanze si mantenne pressochè stazionario tanto per la frequenza per giorno che per l'estensione. Un minimo secondario ebbe luogo nel mese di Luglio. La sola protuberanza degna di rimarco per altezza (140″) fu quella osservata nel giorno 24 Agosto al bordo orientale. In questo trimestre le osservazioni spettroscopiche furono eseguite da me in 57 giorni ed in 26 dal sig. prof. Palazzo.

Fisica terrestre. — *Il registratore sismico a doppia velocità in occasione del terremoto delle Marche del 21 settembre 1897.* Nota del Socio prof. P. Tacchini.

La prima volta che funzionò questo apparecchio (1), ideato dal mio assistente G. Agamennone ed applicato ad un nuovo tipo di sismometrografo (2) in funzione da qualche anno a scopo di esperienze sulla torretta del Collegio Romano, fu in occasione del terremoto calabro-messinese del 16 novembre 1894. Anzi, nella seduta del 18 dello stesso mese io ebbi l' onore di comunicare all'Accademia il diagramma che se ne ottenne e che fu inserito nei Rendiconti di quella seduta (3). Dopo allora, lo stesso strumento non mancò di funzionare in parecchi altri terremoti sia italiani, sia provenienti dall' estero; ma è ovvio che uno studio proficuo dei diagrammi sebbene per quanto completissimi, che se ne ricavarono, non è stato mai possibile a causa della oscillazione propria della torre in seguito al vento ed al movimento cittadino.

Allo scopo di ottenere diagrammi immuni da queste cause d' errore, ho già fatto collocare da qualche tempo un altro consimile strumento nei sotterranei del Collegio, dove l' esperienza ha mostrato che coll' attuale moderata amplificazione degli stili scriventi diviene insensibile tanto l' influenza del vento quanto quella del movimento cittadino. Questo secondo strumento ha funzionato assai bene in occasione del terremoto indiano del 12 giugno passato, il quale, abbenchè non sia stato menomamente sentito dall' uomo in Europa, pure mise in sì grande e prolungata oscillazione il pendolo sismografico del nostro istrumento che il registratore a doppia velocità scattò una ventina di volte di seguito e fornì

(1) Agamennone G., *Sopra un nuovo registratore di terremoti a doppia velocità.* Rend. della R. Acc. dei Lincei, s. 5ª, vol. I, p. 247; seduta del 2 ottobre 1892.

(2) Agamennone G., *Sopra un nuovo tipo di sismometrografo.* Boll. della Soc. Sism. Italiana, vol. I, (1895), p. 160.

(3) Tacchini P., *Terremoto calabro-messinese del 16 novembre 1894.* Rend. della R. Accad. dei Lincei serie 5ª, vol. III, p. 275; seduta del 18 novembre 1894.

un diagramma assai lungo e particolareggiato per la durata di più di mezz' ora e che verrà a suo tempo studiato.

Quantunque nel recente terremoto delle Marche il registratore a doppia velocità non abbia scattato che una sola volta, appunto a causa della minor durata del movimento sismico, pure il diagramma che oggi ho l' onore di sottoporre all'Accademia, mi sembra assai importante sotto molti punti di vista e specialmente per dimostrare che l' apparecchio risponde bene nella pratica e che solo, senza bisogno di alcun sismoscopio, è in grado di fornire tutti gli elementi per uno studio completo dei fenomeni sismici.

Da un' ispezione al diagramma si vede che la grande velocità non ha cominciato che quando il movimento del pendolo ha raggiunta una sufficiente elongazione; ed è certo che senza il grande aumento della velocità della zona di carta, sarebbe stato impossibile discernere i vari movimenti del suolo in mezzo alle oscillazioni pendolari, poste già così bene in evidenza dalla lunghezza di otto metri del pendolo. Senza la grande velocità di circa 10 metri all' ora, con cui si è svolta la carta durante buona parte del terremoto, si sarebbe facilmente caduti in errore, attribuendo al movimento del suolo tutta la larghezza delle tracce che si sarebbero ottenute a piccola velocità. Quando la zona scorre a debole velocità, e cioè in ragione di soli 30 centimetri all' ora, come si vede nel principio e nella fine del diagramma e dove le tracce sono così serrate da sovrapporsi perfino l' una all' altra, si è nell' impossibilità di fare una buona analisi; ed è evidente che si urterebbe sempre contro lo stesso ostacolo anche quando si volesse raddoppiare e triplicare, siffatta velocità e cercare di assottigliare il tracciato delle penne.

Chiudo col far notare che la durata della 1ª parte del diagramma relativa alla piccola velocità, è per lo meno di un minuto; che la parte di mezzo, ottenutasi quando la carta si svolgeva rapidamente, è di circa un minuto e mezzo; che infine la durata dell' ultima parte del diagramma, ottenutasi di nuovo a piccola velocità, non è certo inferiore a tre minuti.

Astronomia. — *Osservazioni della cometa Perrine* (ottobre 16). Nota del Corrispondente E. Millosevich.

La cometa fu scoperta al Lick Observatory dall'astronomo Perrine il 16 ottobre.

È un oggetto telescopico con una piccola coda, la quale rapidamente ruotava, diminuendo di sera in sera l'angolo di posizione, la cometa passando dall'opposizione alla quadratura. Potei fare quattro posizioni, per una delle quali la stella di riferimento è in posizione soltanto approssimata.

L'orbita è inclinata di circa 69° sull'eclittica, e la distanza perielia è circa 1.4, così che l'astro potè essere scoperto intorno all'opposizione.

						α apparente cometa	δ apparente cometa	P coda
1897	ottobre	24	$11^h\,38^m\,16^s$	RCR	$2^h\,8^m\,59^s.12$	(9.177_n)	$77°\,56'\,40''.5$	(0.717_n)	180°
»	»	25	$6\,42\,12$	»	$1\,50\,44.87$	(0.337_n)	$78\,51\,27.3$	(9.892_n)	175
»	»	26	$6\,42\,21$	»	$1\,23\,27.03$	(0.355_n)	$79\,52\,34.9$	(0.240_n)	170

La quarta posizione è riferita alla stella B D + 80°.24, la cui posizione è soltanto conosciuta approssimatamente.

					$\Delta\alpha$ (cometa meno stella)	$\Delta\delta$ (cometa meno stella)	P coda
1897	ottobre	27	$6\,34\,0$	RCR	$+4^m\,9^s.48$	$-1'\,32''.0$	= 150° circa.

Fisica. — *Nuovo indicatore di onde elettriche.* Nota del Corrispondente Augusto Righi.

Ho altra volta dimostrato che, quando si congiungono gli elettrodi di un tubo contenente aria ad un conveniente grado di rarefazione coi poli di una pila, la cui forza elettromotrice sia troppo piccola o appena sufficiente per determinare il passaggio dell' elettricità nel gas, si producono certi curiosi fenomeni, fra i quali il seguente, e cioè che, mentre per piccole distanze fra gli elettrodi la propagazione dell' elettricità non ha luogo od è debolissima, essa diviene improvvisamente energica allontanando l' uno dall' altro i due elettrodi [1]. In occasione di queste esperienze ebbi campo altresì di osservare, che quando la propagazione non ha luogo in modo sensibile, per essere la f. e. della pila qualche poco inferiore al bisogno, bastano cause minime, come per esempio l' avvicinamento della mano al tubo, perchè questo si illumini e la corrente tosto si stabilisca.

Mi è venuta ora l' idea di esaminare se le onde elettriche generate da una scintilla possano produrre un fenomeno analogo, e le esperienze all' uopo istituite mi hanno mostrato che, sotto determinate condizioni, ciò difatti ha luogo.

Quantunque queste mie ricerche sieno appena iniziate, ho potuto già constatare che in certi casi la propagazione dell' elettricità in un gas rarefatto resta profondamente modificata, allorchè si fanno scoccare scintille fra i conduttori di una macchina elettrica, posta a distanza dal tubo connesso alla pila. A seconda della pressione dell' aria nel tubo, e della forma, posizione e distanza dei due elettrodi, ho visto accadere che le scintille non producono effetto, oppure determinino il passaggio dell' elettricità, sia in modo tempo-

(1) Rend. della R. Acc. dei Lincei, vol. VI (1890), pag. 83. L'esperienza, sotto altre forme, è stata descritta anche in altre mie pubblicazioni posteriori.

raneo, sia in modo permanente, se prima il passaggio stesso non aveva luogo, od anche che le scintille stesse favoriscano, oppure impediscano più o meno la propagazione dell' elettricità nel gas rarefatto.

Fra i molti tubi, ad elettrodi fissi o mobili, che ho già costruito, alcuni presentano in particolare il fenomeno seguente. Se la f. e. della pila è appena inferiore a quella necessaria perchè la propagazione dell' elettricità nel tubo abbia luogo, non appena scoccano le scintille il tubo s' illumina, ed un galvanometro posto nel circuito devia fortemente. Al cessare delle scintille il galvanometro torna a zero. Naturalmente, a questo istrumento potrà sostituirsi un *relais*, per mezzo del quale si chiuda una corrente in un campanello elettrico o in un ricevitore telegrafico. Questi strumenti daranno così un segnale, ogni volta che le scintille vengano prodotte.

Con tale disposizione si raggiunge una sensibilità che mi sembra poco differente da quella che si ottiene adoperando un *coherer*; ma si ha il vantaggio che non vi ha più necessità di dare una scossa al tubo, perchè, dopo l' azione delle onde elettriche generate dalle scintille, esso ricuperi la primitiva sensibilità. L'azione delle onde sembra aver luogo, come nel caso del *coherer*, non già direttamente sul tubo, ma sui conduttori coi quali esso è in comunicazione.

I tubi, coi quali ottengo questi risultati, sono costruiti come segue: Essi sono piccolissimi, di forma sferica o quasi, e portano due elettrodi filiformi ed accuminati di platino, ciascuno dei quali è piegato ad angolo retto verso l' estremità, in modo da formare i due lati attigui di un rettangolo. La punta di un elettrodo è quindi rivolta, ad angolo retto, contro la parte cilindrica dell' altro, rimanendone lontana per qualche decimo di millimetro. La pressione dell' aria interna è presso a poco quella, per la quale è minimo il numero di coppie necessario perchè il passaggio della elettricità nel gas possa aver luogo, ed il numero di coppie (rame-acqua-zinco) da impiegare è di 300 a 600.

Matematica. — *Sull' integrazione per serie.* Nota del prof. Cesare Arzelà, presentata dal Corrispondente Volterra.

Matematica. — *Un' osservazione sull' estensione dei teoremi di Eulero e Meusnier agli iperspazii.* Nota di Luigi Berzolari, presentata dal Socio Beltrami.

Queste due Note saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Matematica. — *Sopra alcuni invarianti puntuali delle equazioni alle derivate parziali del secondo ordine.* Nota del dott. P. Medolaghi, presentata dal Socio V. Cerruti.

Gli invarianti puntuali per le equazioni alle derivate parziali del secondo ordine si determinano (1) nel modo seguente: si estende la trasformazione infinitesima generica:

$$(1) \qquad \delta x = \alpha(xyz)\,\delta t \qquad \delta y = \beta(xyz)\,\delta t \qquad \delta z = \gamma(xyz)\,\delta t$$

alle derivate p, q, r, s, t, cioè si calcolano le variazioni $\delta p, \delta q, \delta r, \delta s, \delta t$; nelle espressioni che così si ottengono entrano, oltre x, y, z, le quantità p, q, r, s, t.

Imaginiamo ora di avere la equazione alle derivate parziali del secondo ordine sotto la forma:

$$r - \mathrm{F}(x\,y\,z\,p\,q\,s\,t) = 0\,;$$

per comodo conveniamo di rappresentare le derivate con indici in basso, cioè poniamo:

$$\frac{\partial \mathrm{F}}{\partial x} = \mathrm{F}_x, \ldots \frac{\partial \mathrm{F}}{\partial t} = \mathrm{F}_t, \ldots$$

Si calcolano $\delta \mathrm{F}_x, \ldots \delta \mathrm{F}_t$, osservando che

$$\delta d\mathrm{F} = d\delta \mathrm{F},$$

quindi:

$$d\delta \mathrm{F} = \mathrm{F}_x\,\delta dx + \cdots + \mathrm{F}_t\,\delta dt + \delta \mathrm{F}_x . dx + \cdots + \delta \mathrm{F}_t . dt .$$

da cui:

$$(2) \qquad \begin{cases} \delta \mathrm{F}_x = \dfrac{\partial \delta \mathrm{F}}{\partial x} - \mathrm{F}_x \dfrac{\partial \delta x}{\partial x} - \cdots - \mathrm{F}_t \dfrac{\partial \delta t}{\partial x} \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ \delta \mathrm{F}_t = \dfrac{\partial \delta \mathrm{F}}{\partial t} - \mathrm{F}_x \dfrac{\partial \delta x}{\partial t} - \cdots - \mathrm{F}_t \dfrac{\partial \delta t}{\partial t} . \end{cases}$$

Così si ottengono le espressioni di $\delta \mathrm{F}_x \ldots \delta \mathrm{F}_t$ in funzione di $x, y, z, p, q, \mathrm{F}, s, t, \mathrm{F}_x, \ldots \mathrm{F}_t$. Bisognerebbe poi formarsi le espressioni sempre più complicate di $\delta \mathrm{F}_{xx} \ldots \delta \mathrm{F}_{tt}, \delta \mathrm{F}_{xxx}, \ldots$ fino al punto in cui il numero delle variazioni calcolate supera il numero delle derivate di α, β, γ che si vengono col calcolo introducendo. Ciò avviene, come si riconosce subito, per le derivate terze della F; il calcolo, anche degli invarianti più semplici, si pre-

(1) Lie, *Ueber Differentialinvarianten.* Math. Ann. Bd. 24.

senta dunque molto complicato; questa forse è la ragione per cui nessuno si è accinto ad esso.

Più semplice assai del problema generale è questa ricerca più limitata:

determinare gli invarianti che contengono soltanto le derivate di F *rispetto* s *e* t.

In questa Nota ed in quelle che la seguiranno mi propongo appunto di studiare questa classe di invarianti.

1. Partendo dalle relazioni

$$\begin{aligned} dx &= p\,dx + q\,dy \\ dp &= r\,dx + s\,dy \\ dq &= s\,dx + t\,dy \end{aligned}$$

che devono rimanere invarianti, e con le regole del calcolo delle variazioni, si determinano le variazioni di p, q, r, s, t per la trasformazione (1). Ponendo, se f è una funzione di x, y, z:

$$\begin{aligned} (f_x) &= \frac{\partial f}{\partial x} + p\frac{\partial f}{\partial z} \\ (f_y) &= \frac{\partial f}{\partial y} + q\frac{\partial f}{\partial z} \\ (f_{xx}) &= \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + 2p\frac{\partial^2 f}{\partial x\,\partial z} + p^2\frac{\partial^2 f}{\partial z^2} + r\frac{\partial f}{\partial z} \\ (f_{xy}) &= \frac{\partial^2 f}{\partial x\,\partial y} + q\frac{\partial^2 f}{\partial x\,\partial z} + p\frac{\partial^2 f}{\partial y\,\partial z} + pq\frac{\partial^2 f}{\partial z^2} + s\frac{\partial f}{\partial z} \\ (f_{yy}) &= \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} + 2q\frac{\partial^2 f}{\partial y\,\partial z} + q^2\frac{\partial^2 f}{\partial z^2} + t\frac{\partial f}{\partial z}. \end{aligned}$$

si trova [1]:

$$(3)\quad \left\{ \begin{aligned} \delta p &= (\gamma_x) - p(\alpha_x) - q(\beta_x) \\ \delta q &= (\gamma_y) - p(\alpha_y) - q(\beta_y) \\ \delta \mathrm{F} = \delta r &= (\gamma_{xx}) - p(\alpha_{xx}) - q(\beta_{xx}) - 2\mathrm{F}.(\alpha_x) - 2s(\beta_x) \\ \delta s &= (\gamma_{xy}) - p(\alpha_{xy}) - q(\beta_{xy}) - \mathrm{F}(\alpha_y) - s(\beta_y) - s(\alpha_x) - t(\beta_x) \\ \delta t &= (\gamma_{yy}) - p(\alpha_{yy}) - q(\beta_{yy}) - 2s(\alpha_y) - 2t(\beta_y). \end{aligned} \right.$$

Poichè dunque nelle espressioni di $\delta x, \delta y, \delta z, \delta p, \delta q$, non entrano le quantità F, s, t, si ha dalle (2):

$$\begin{aligned} \delta \mathrm{F}_s &= \frac{\partial\,\delta \mathrm{F}}{\partial s} - \mathrm{F}_s\frac{\partial\,\delta s}{\partial s} - \mathrm{F}_t\frac{\partial\,\delta t}{\partial s} \\ \delta \mathrm{F}_t &= \frac{\partial\,\delta \mathrm{F}}{\partial t} - \mathrm{F}_s\frac{\partial\,\delta s}{\partial t} - \mathrm{F}_t\frac{\partial\,\delta t}{\partial t}. \end{aligned}$$

[1] Nelle espressioni delle variazioni ometto d'ora in poi, per brevità di scrittura, il fattore costante δt, non portando ciò nessun inconveniente — anzi facendone evitare.

Dalle (3) si ricava:

$$\frac{\partial \delta F}{\partial s} = \left\{ \frac{\partial \gamma}{\partial z} - p \frac{\partial \alpha}{\partial z} - q \frac{\partial \beta}{\partial z} - 2(\alpha_x) \right\} F_s - 2(\beta_x)$$

$$\frac{\partial \delta F}{\partial t} = \left\{ \frac{\partial \gamma}{\partial z} - p \frac{\partial \alpha}{\partial z} - q \frac{\partial \beta}{\partial z} - 2(\alpha_x) \right\} F_t$$

$$\frac{\partial \delta s}{\partial s} = \frac{\partial \gamma}{\partial z} - p \frac{\partial \alpha}{\partial z} - q \frac{\partial \beta}{\partial z} - (\beta_y) - (\alpha_x) - (\alpha_y) F_s .$$

$$\frac{\partial \delta s}{\partial t} = -(\alpha_y) F_t - (\beta_x)$$

$$\frac{\partial \delta t}{\partial s} = -2(\alpha_y)$$

$$\frac{\partial \delta t}{\partial t} = \frac{\partial \gamma}{\partial z} - p \frac{\partial \alpha}{\partial z} - q \frac{\partial \beta}{\partial z} - 2(\beta_y) .$$

Si ha dunque, sostituendo questi valori nelle espressioni per δF_s δF_t:

$$(4) \qquad \begin{cases} \delta F_s = (\alpha_y)(F_s^2 + 2F_t) + \{(\beta_y) - (\alpha_x)\} \{ F_s - 2(\beta_x) \\ \delta F_t = (\alpha_y) F_s F_t + 2\{(\beta_y) - (\alpha_x)\} \{ F_t + (\beta_x) F_s . \end{cases}$$

Nelle espressioni di δF_s, δF_t non entrano, come si vede, oltre le variabili x, y, z, p, q che le quantità F_s, F_t. Per le variazioni delle derivate di ordine superiore si verifica la circostanza analoga; ciò si dimostra per induzione ed osservando che se è $F^{(k)}$ una derivata di ordine k, ed $F_s^{(k)}, F_t^{(k)}$ le sue derivate rispetto s e t, si ha:

$$\delta F_s^{(k)} = \frac{\partial \delta F^{(k)}}{\partial s} - F_s^{(k)} \frac{\partial \delta s}{\partial s} - F_t^{(k)} \frac{\partial \delta t}{\partial s}$$

$$\delta F_t^{(k)} = \frac{\partial \delta F^{(k)}}{\partial t} - F_s^{(k)} \frac{\partial \delta s}{\partial t} - F_t^{(k)} \frac{\partial \delta t}{\partial t} .$$

Il fatto che le variazioni delle derivate di F prese rispetto s e t si esprimono in funzione, oltre che di x, y, z, p, q, delle derivate di F rispetto s e t, spiega e giustifica la limitazione che ci siamo imposta da principio nella ricerca degli invarianti. Calcoliamo ancora le variazioni delle derivate seconde. Si ha:

$$\delta F_{ss} = (\alpha_y)(3F_s F_{ss} + 4F_{st}) + \left\{ 2(\beta_y) - \frac{\partial \gamma}{\partial z} + p \frac{\partial \alpha}{\partial z} + q \frac{\partial \beta}{\partial z} \right\} F_{ss}$$

$$\delta F_{st} = (\alpha_y)(2F_s F_{st} + 2F_{tt} + F_{ss} F_t) + \left\{ 3(\beta_y) - (\alpha_x) - \frac{\partial \gamma}{\partial z} + p \frac{\partial \alpha}{\partial z} + q \frac{\partial \beta}{\partial z} \right\} F_{st} + (\beta_x) F_{ss}$$

$$\delta F_{tt} = (\alpha_y)(F_s F_{tt} + 2F_{st} F_t) + \left\{ 4(\beta_y) - 2(\alpha_x) - \frac{\partial \gamma}{\partial z} + p \frac{\partial \alpha}{\partial z} + q \frac{\partial \beta}{\partial z} \right\} F_{tt} + 2(\beta_x) F_{st} .$$

Poniamo ora:

$$(\alpha_y) = m_1\ ,\ (\beta_x) = m_2\ ,\ (\beta_y) - (\alpha_x) = m_3\ ,\ 2(\beta_y) - \frac{\partial \gamma}{\partial z} + p\frac{\partial \alpha}{\partial z} + q\frac{\partial \beta}{\partial z} = m_4\ ;$$

essendo $\alpha\ ,\ \beta\ ,\ \gamma$, funzioni interamente arbitrarie, le $m_1\ ,\ m_2\ ,\ m_3\ ,\ m_4$, sono anche esse quantità arbitrarie. Nelle variazioni che abbiamo fin qui calcolate entrano d'altra parte soltanto le dette quantità arbitrarie; se fosse

$$\varphi(F_s\ ,\ F_t\ ,\ F_{ss}\ ,\ F_{st}\ ,\ F_{tt})$$

un invariante, dovrebbe dunque essere $\delta\varphi = 0$ qualunque siano $m_1\ ,\ m_2\ ,\ m_3\ ,\ m_4$. Esprimiamo questa condizione:

$$0 = \delta\varphi = \frac{\partial \varphi}{\partial F_s}\delta F_s + \frac{\partial \varphi}{\partial F_t}\delta F_t + \cdots + \frac{\partial \varphi}{\partial F_{tt}}\delta F_{tt}\ .$$

Ponendo per $\delta F_s\ ,\ \delta F_t\ ,\ \ldots\ \delta F_{tt}$ le loro espressioni ed eguagliando a zero i coefficienti di $m_1 \ldots m_4$, si hanno le quattro condizioni seguenti per φ:

$$(5)\quad \begin{cases} 0 = X_1(\varphi) = (F_s^2 + 2F_t)\dfrac{\partial \varphi}{\partial F_s} + F_s F_t \dfrac{\partial \varphi}{\partial F_t} + (3F_s F_{ss} + 4F_{st})\dfrac{\partial \varphi}{\partial F_{ss}} + \\ \qquad + (2F_s F_{st} + 2F_{tt} + F_{ss} F_t)\dfrac{\partial \varphi}{\partial F_{st}} + (F_s F_{tt} + 2F_{st} F_t)\dfrac{\partial \varphi}{\partial F_{tt}} \\ 0 = X_2(\varphi) = -2\dfrac{\partial \varphi}{\partial F_s} + F_s \dfrac{\partial \varphi}{\partial F_t} + F_{ss}\dfrac{\partial \varphi}{\partial F_{st}} + 2F_{st}\dfrac{\partial \varphi}{\partial F_{tt}} \\ 0 = X_3(\varphi) = F_s \dfrac{\partial \varphi}{\partial F_s} + 2F_t \dfrac{\partial \varphi}{\partial F_t} + F_{st}\dfrac{\partial \varphi}{\partial F_{st}} + 2F_{tt}\dfrac{\partial \varphi}{\partial F_{tt}} \\ 0 = X_4(\varphi) = F_{ss} \dfrac{\partial \varphi}{\partial F_{ss}} + F_{st}\dfrac{\partial \varphi}{\partial F_{st}} + F_{tt}\dfrac{\partial \varphi}{\partial F_{tt}}\ . \end{cases}$$

Queste rappresentano anche le condizioni sufficienti perchè sia φ un invariante. In altre parole: un invariante si determina integrando il sistema completo (5) di quattro equazioni in cinque variabili.

Alla equazione $X_1 f = 0$ si può sostituire la equazione:

$$Yf = X_1 f + F_t X_2 f - F_s X_3 f - F_s X_4 f = 0\ .$$

Si ha:

$$Yf = (F_s F_{ss} + 2F_{st})\frac{\partial f}{\partial F_{ss}} + (F_{tt} + F_t F_{ss})\frac{\partial f}{\partial F_{st}} + (2F_t F_{st} - F_s F_{tt})\frac{\partial f}{\partial F_{tt}} = 0.$$

Le soluzioni di questa equazione si determinano facilmente; esse sono:

$$F_s\ ,\ F_t\ ,\ \varpi_4 = F_t F_{ss} - F_s F_{st} - F_{tt}\ ,\ \varpi_6 = F_{st}^2 - F_{ss} F_{tt}\ ;$$

le soluzioni comuni di $Yf = 0$ ed $X_4 f = 0$ sono:

$$F_s \ , \ F_t \ , \ \frac{\varpi_6}{\varpi_4^2};$$

le soluzioni comuni ad $Yf = 0$, $X_4 f = 0$, $X_3 f = 0$ sono:

$$\frac{\varpi_6}{\varpi_4^2} F_s^2 \ , \ \frac{\varpi_6}{\varpi_4^2} F_t;$$

e finalmente la soluzione del sistema (5) è:

$$A = \frac{\varpi_6 (F_s^2 + 4F_t)}{\varpi_4^2},$$

ossia, ponendo:

$$\varpi_2 = F_s^2 + 4F_t$$

(6) $$A = \frac{\varpi_2 \varpi_6}{\varpi_4^2}.$$

Dunque:

l'invariante puntuale più semplice per le equazioni alle derivate parziali del secondo ordine è la espressione:

$$A = \frac{(F_s^2 + 4F_t)(F_{st}^2 - F_{ss} F_{tt})}{(F_t F_{ss} - F_s F_{st} - F_{tt})^2}.$$

2. In questa Nota mi fermerò a studiare l'invariante A, ed i polinomi che entrano nella sua formazione.

Dirò *peso* di una derivata di F il numero degli indici s, aumentato del doppio del numero degli indici t; così F_s è di peso uno, F_t di peso due. . . . . .

Dirò poi peso di un prodotto di derivate la somma dei singoli pesi; peso di un quoziente la differenza dei pesi. Se in un polinomio tutti i termini sono di egual peso, questo peso comune si dirà peso del polinomio. Così i polinomi:

$$F_s^2 + 4F_t \ , \ F_t F_{ss} - F_s F_{st} - F_{tt} \ , \ F_{st}^2 - F_{ss} F_{tt}$$

sono rispettivamente di peso *due*, *quattro*, *sei*. L'invariante A è di peso *zero*.

Il polinomio $\varpi_2 = F_s^2 + 4F_t$ è un invariante relativo. Si ha infatti:

$$\delta \varpi_2 = 2F_s \delta F_s + 4\delta F_t = (2F_s m_1 + 2m_3) \varpi_2;$$

la equazione $\varpi_2 = 0$ è dunque invariante per tutte le trasformazioni puntuali; essa ha un significato geometrico ben conosciuto: essa esprime che i due sistemi di caratteristiche coincidono su ogni superficie integrale.

Anche i polinomi:

$$\varpi_4 = F_t F_{ss} - F_s F_{st} - F_{tt}$$
$$\varpi_6 = F_{st}^2 - F_{ss} F_{tt}$$

sono invarianti relativi. Si ha infatti:

$$\delta\varpi_4 = (3F_s m_1 + 2m_3 + m_4)\varpi_4$$
$$\delta\varpi_6 = (4F_s m_1 + 2m_3 + 2m_4)\varpi_6$$

Il sistema di equazioni:

$$\varpi_4 = 0 \quad \varpi_6 = 0$$

è invariante; cioè ogni equazione per cui sia nello stesso tempo:

$$(7) \qquad F_{st}^2 - F_{ss} F_{tt} = 0 \qquad F_t F_{ss} - F_s F_{st} - F_{tt} = 0$$

è cambiata da ogni trasformazione puntuale in una equazione della stessa classe. Si interpretano facilmente le condizioni (7).

Tra le equazioni alle derivate parziali del secondo ordine che hanno con una equazione del primo ordine infinite superficie integrali in comune, non dipendenti soltanto da un numero finito di costanti arbitrarie, vi è una categoria caratterizzata da questa proprietà [1]: se è $f(x\,y\,z\,p\,q\,r\,s\,t) = 0$ una equazione di quella categoria esiste una funzione $\sigma(x\,y\,z\,p\,q)$ tale che sia identicamente:

$$\sigma \frac{\partial f}{\partial r} - \frac{\partial f}{\partial s} + \frac{1}{\sigma}\frac{\partial f}{\partial t} = 0 .$$

Immaginando portata la equazione alle derivate parziali sotto la forma $r - F(x\,y\,z\,p\,q\,s\,t) = 0$, la condizione precedente diventa:

$$(8) \qquad \sigma + F_s - \frac{1}{\sigma} F_t = 0 .$$

Derivando la (8) rispetto s, t, si hanno le condizioni:

$$(9) \qquad F_{ss} - \frac{1}{\sigma} F_{st} = 0 \qquad F_{st} - \frac{1}{\sigma} F_{tt} = 0$$

dalle quali, eliminando σ, si ottiene:

$$\varpi_6 = F_{st}^2 - F_{ss} F_{tt} = 0 .$$

Combinando la (8) con le (9) si ha poi:

$$\varpi_4 = F_{tt} - F_{ss} F_t + F_s F_{ts} = 0 ;$$

[1] Sonin, *Ueber die Integr. der part. Differentialgleichungen.* 2. O. Math. Ann., Bd. 49, pag. 424. Memoria tradotta in tedesco dal russo dal prof. F. Engel.

le equazioni di cui si occupa il § 6*a* della Memoria di Sonin appartengono dunque tutte alla classe invariante $\varpi_4 = 0 \quad \varpi_6 = 0$.

Inversamente, se per una equazione è $\varpi_4 = 0$, $\varpi_6 = 0$ si può porre:

$$F_{st} = \mu F_{tt} \quad F_{ss} = \mu F_{st}; \tag{9'}$$

se fosse $\mu = 0$ sarebbe anche $F_{st} = 0$ $F_{ss} = 0$ e per la $\varpi_4 = 0$ anche $F_{tt} = 0$; se fosse F_{ss} nulla, anche le altre due derivate F_{st}, F_{tt}, lo sarebbero. Se fosse $F_{ss} \neq 0$, ed una delle F_{st}, F_{tt} nulla, anche l'altra è nulla, e per la $\varpi_4 = 0$ anche $F_t = 0$.

Supponiamo dunque che sia:

$$\mu \neq 0, F_{ss} \neq 0, F_{st} \neq 0, F_{tt} \neq 0;$$

dalle (9') combinate con $\varpi_4 = 0$, si ottiene la relazione:

$$\frac{1}{\mu} - \mu F_t + F_s = 0$$

derivando rispetto s, t, e tenendo conto delle (9'), si ha:

$$\frac{\partial}{\partial s}\left(\frac{1}{\mu}\right) - F_t \cdot \frac{\partial \mu}{\partial s} = 0 \qquad \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{1}{\mu}\right) - F_t \frac{\partial \mu}{\partial t} = 0$$

da cui:

$$F_t = -\frac{1}{\mu^2}$$

e per la $\varpi_4 = 0$

$$F_s = -\frac{2}{\mu}.$$

Ne segue che è $4F_t + F_s^2 = 0$. Il calcolo precedente è in difetto solamente quando μ è una funzione delle sole $x\,y\,z\,p\,q$, nel qual caso la equazione considerata appartiene alla categoria del § 6*a* nella Memoria di Sonin. Dunque:

Le equazioni alle derivate parziali per cui è contemporaneamente:

$$\varpi_4 = 0 \qquad \varpi_6 = 0$$

formano una classe invariante per tutte le trasformazioni puntuali: esse hanno l'una o l'altra delle proprietà seguenti:

1) *o sono lineari rispetto le derivate seconde;*

2) *o sono della forma:*

$$r - F(x\,y\,z\,p\,q\,s) = 0;$$

3) *o hanno i due sistemi di caratteristiche coincidenti su ogni superficie integrale;*

4) *o hanno un integrale di primo ordine e prima classe, e più precisamente appartengono alla categoria di equazioni di cui si occupa il § 6a nella Memoria di Sonin.*

Inversamente, per ogni equazione che abbia l'una o l'altra delle precedenti proprietà è:

$$\varpi_4 = 0 \qquad \varpi_6 = 0 .$$

A questo teorema si può aggiungere quest'altro che però conto di dimostrare in altro loco:

Le equazioni che ammettono un gruppo infinito di trasformazioni puntuali, rientrano tutte nella categoria di equazioni per cui è: $\varpi_4 = 0$ $\varpi_6 = 0$.

Fisica. — *Sulla velocità molecolare dei liquidi, e sulle sue variazioni per effetto della pressione* (1). Nota di G. Guglielmo, presentata dal Socio Blaserna.

La velocità molecolare dei liquidi e le sue variazioni per effetto della pressione e della temperatura costituiscono un elemento essenziale dei fenomeni che si producono in essi; il determinare come variino le proprietà dei liquidi quando varia la velocità delle molecole mentre rimane costante la distanza e la distribuzione relativa di esse, e reciprocamente, fornirebbe dati molto importanti per la teoria completa dei liquidi.

Ho cercato di dedurre questa velocità da fenomeni diversi, di qualcuno dei quali ho dato così una spiegazione che credo nuova e che è confermata dai risultati. Se si considera che i valori di essa velocità sono ottenuti indirettamente, con una teoria appena abbozzata, senza uso di costanti empiriche che obblighino la teoria ad accordarsi coll'esperienza in un certo numero di casi, si troverà che essi valori sono abbastanza soddisfacenti e lasciano sperare un migliore accordo con uno studio ulteriore e più completo dell'argomento.

Si ammette universalmente che i corpi solidi e liquidi sono costituiti di molecole dotate di grandissima velocità, e poichè queste molecole trovandosi o giungendo nello strato superficiale non l'oltrepassano (eccetto alcune che passano allo stato di vapore e che in uno spazio saturo sono sostituite da quelle che si condensano) ma ritornano indietro con velocità complessivamente uguali e di segno contrario, esse devono esercitare su questo strato una pressione. Uguagliando l'impulso di essa alla variazione della quantità di moto e procedendo in tutto come nel caso dei gaz, si trova la nota rela-

(1) Lavoro eseguito nel Gabinetto fisico della R. Università di Cagliari.

zione: $\frac{1}{3} D v^2 = K$, essendo D la densità del corpo, v la velocità media delle molecole e K la pressione esercitata sullo strato superficiale ed equilibrata dalla coesione che impedisce alle molecole di oltrepassare tale strato. È da notare che l'esattezza di questa relazione non è alterata dall'azione reciproca delle molecole (a differenza di ciò che avviene pei gaz) sulla quale anzi essa si basa, e che essa vale anche per movimenti vibratorî di parti di molecole, quali si presentano p. es. nel caso dei solidi.

Una difficoltà che si presenta quando si ammette che le molecole dei liquidi siano dotate di velocità probabilmente grandissime, si ha in ciò che queste molecole urtando sulle pareti dei recipienti che contengono i liquidi, o sulla superficie dei corpi immersi, non vi producono pressione sensibile, mentre tenuto conto della densità e della velocità, la pressione dovuta a tali urti dovrebbe essere enorme. La ragione di questo fatto sta evidentemente in ciò che la superficie di un solido, prima di venire a contatto del liquido, è in equilibrio sotto l'azione di due pressioni, quella dovuta alla coesione e l'altra dovuta alla velocità delle molecole superficiali che sono trattenute sul solido dalla coesione e che esercitano su esso una reazione uguale e contraria. Ora, allorchè il solido viene a contatto del liquido, vengono ad agire sulla superficie del solido due nuove forze, cioè l'adesione e la pressione cinetica (dovuta agli urti delle molecole) del liquido; l'esperienza insegna che il solido non subisce pressione sensibile per causa loro quindi esse devono essere uguali e contrarie. Tuttavia, sia che questa uguaglianza non sia completa o piuttosto perchè l'adesione e la pressione cinetica non sono distribuite ugualmente ed uniformemente (dimodochè in un punto qualsiasi predomina ora l'una o l'altra di queste due forze) avviene nel caso dei corpi solubili che alcune molecole del solido, mediante la velocità propria e l'adesione pel liquido, vincono la coesione ed abbandonano il solido passando in soluzione.

Variazione della velocità molecolare per effetto della pressione esterna. — Molto importante e necessaria per la spiegazione completa di molti fenomeni, è la variazione della velocità molecolare per effetto della pressione. Se con un mezzo qualunque esercitiamo sopra un liquido o un solido una pressione P, lo strato superficiale essendo in equilibrio, le due forze che lo sollecitano dovranno essere uguali e contrarie, ossia dovrà essere:

$$\frac{1}{3} D' u^2 = K' + P, \quad u^2 = \frac{3K'}{D'} + \frac{3P}{D'}$$

essendo D', u, K' i valori di D, v, K corrispondenti alla nuova pressione. Se trascuriamo le variazioni di solito piccole di K e D avremo:

$$u^2 = v^2 + \frac{3P}{D} = v^2 + 3h.980 \qquad (1)$$

essendo $P = h\,D.980$ la pressione in unità assolute C. G. S.

L'aumento di pressione prodotto dall'aumento di velocità delle molecole sarà diretto in tutti i sensi, e la pressione totale su una superficie sarà perpendicolare ad essa e proporzionale alla sua area, conforme al principio di Pascal. Inoltre la pressione al fondo di un liquido pesante, secondo la formula (1), sarà uguale alla pressione alla superficie aumentata della pressione prodotta dal peso del liquido interposto, conforme pure ai principî d'idrostatica. Così il principio d'Archimede ed in genere tutti i fenomeni d'idrostatica ricevono una spiegazione semplice senza ricorrere ad una ipotetica ripulsione delle molecole.

Sebbene questa ripulsione non possa dirsi impossibile a priori, non pare che abbia altro fondamento che quello derivante dai fenomeni dell'elasticità di compressione dei solidi e dei liquidi, i quali ricevono invece una spiegazione semplice e necessaria, coll'aumento della velocità delle molecole per effetto della pressione. Così p. es. un caso rimarchevole dell'elasticità dei liquidi è quello del rimbalzo dei sassi o di altri proiettili lanciati obliquamente sull'acqua; anch'esso si spiega facilmente coll'aumento della velocità delle molecole del liquido sottoposte alla pressione prodotta dalla componente verticale della velocità del proiettile; ne risulta su di esso una pressione diretta dal basso all'alto, che produce talora la rifrazione e talora la riflessione del proiettile. Nello stesso modo si possono spiegare il rimbalzo sopra una superficie solida ed in generale i fenomeni risultanti dall'urto di due corpi elastici; è altresì probabile che la stessa spiegazione valga per l'urto d'una molecola gazosa sopra una parete solida.

Ammesso che se in un recipiente si comprime un liquido, la velocità delle molecole di questo aumenta, affinchè esse urtando contro le pareti possano conservare la stessa velocità media, occorre che anche la velocità delle molecole del solido che costituisce le pareti sia aumentata, corrispondentemente all'aumento di pressione; essa velocità sarà invece rimasta costante nei punti del solido dove la pressione è rimasta immutata. È probabile che la contrazione trasversale dei corpi sottoposti a trazione, sia dovuta a ciò che nell'interno del solido per effetto della trazione la velocità delle molecole e quindi la pressione cinetica è divenuta minore che non nello strato superficiale. In appoggio di ciò citerò il fatto che un filo d'alluminio di 2 mm. di diametro sottoposto a una trazione crescente, finchè si ruppe, si assottigliò e le superfici della frattura erano liscie e arrotondate appunto come se la rottura fosse dovuta alla pressione superficiale.

Quest'aumento di velocità risulta anche dalla considerazione che allorchè si comprime un solido o un liquido, facendo astrazione dal piccolo lavoro di compressione e dal fenomeno termico transitorio che ne risulta, le molecole nel ravvicinarsi perdono energia potenziale e devono guadagnare energia cinetica (1).

(1) Tuttavia è da notare che se il corpo fosse molto compressibile o molto dilatabile, l'aumento di velocità potrebbe essere minore o anche nullo come avviene per i gaz, e potrebbe forse anche essere negativo, sebbene non pare che questo caso si presenti in pratica.

Si può dunque aumentare la velocità delle molecole, sia coll'aumentare la temperatura, sia coll'aumentare la pressione; nel 1° caso le molecole si allontanano, nel 2° si riavvicinano, nel caso però dell'acqua sotto 4°, le variazioni sia di volume che di velocità prodotte dalla pressione o dalla temperatura, avvengono nello stesso senso. È però da notare che le variazioni di velocità, prodotte dall'aumento di temperatura, sono probabilmente di natura diversa da quelle prodotte dall'aumento di pressione.

Queste considerazioni possono servire a dare di parecchi altri fenomeni una spiegazione facile e che mi pare soddisfacente, sebbene ancora incompleta. Tali sono la variazione della tensione di vapore d'un liquido allorchè varia la forma della superficie d'esso liquido; l'influenza della pressione sulla temperatura di fusione; il fatto che un corpo puro e lo stesso corpo tenente disciolta una grande proporzione d'un altro corpo essendo separati da un diaframma permeabile solo al primo corpo, esercitino pressioni uguali ai due lati del diaframma sebbene i numeri di molecole rispettivi possano essere diversissimi; ecc.

Influenza della forma della superficie liquida sulla tensione di vapore. — Dal fatto che in vasi comunicanti di cui uno sia capillare, l'altezza d'un liquido nei due rami è diversa, Lord Kelvin ha dedotto che se il livello del liquido nel tubo capillare è concavo e quindi più alto che non nell'altro tubo, la tensione di vapore sulla superficie concava è minore di quella sulla superficie piana, e similmente questa è minore della tensione di vapore sopra una superficie convessa; perchè sia possibile l'equilibrio, la tensione di vapore nel livello più basso deve essere uguale alla tensione di vapore nel livello più alto (espresse in grammi), aumentata questa della pressione dovuta al peso della colonna di vapore interposta.

Stefan (1) ha fondato una spiegazione di questa differenza sul fatto che l'attrazione esercitata dal liquido su una molecola di vapore vicinissima alla superficie è minore se la superficie è convessa, maggiore se la superficie è concava, che non nel caso d'una superficie piana, mentre invece per una molecola di liquido vicinissima pur essa alla superficie, avviene il contrario, cioè l'attrazione è maggiore se essa superficie è convessa.

Sebbene queste azioni agiscano nel senso voluto, niente prova che esse siano sufficienti a dar conto dell'intera differenza di tensione, nè lo Stefan adduce alcuna prova a questo riguardo. Invece è da notare che il raggio d'azione molecolare, circa 0,06 μ, è minimo rispetto a quello dei tubi più capillari, e quindi la superficie liquida in questi può considerarsi come piana per estensioni come il raggio suddetto; inoltre la differenza d'azione d'una superficie piana e d'una superficie curva, a pari distanza, su una molecola sia di liquido che di vapore, è resa minore dal fatto che nei punti più vicini

(1) Wied. Ann. 29, pag. 655.

alla molecola, le due superfici piana e curva differiscono di poco, e la differenza cresce invece per i punti più lontani la cui azione è indebolita rapidamente dalla distanza; finalmente l'azione del liquido si esercita per una distanza minima da esso (0,06 μ) sopra molecole dotate di grandissima velocità e quindi tale azione è probabilmente minima (sebbene essa dipenda anche dalla media corsa rettilinea). Mi pare dunque che queste ragioni bastino per far dubitare della sufficienza della spiegazione di Stefan.

Una ragione molto probabile, e suscettibile di conferma sperimentale, del fenomeno in discorso, sta in ciò che nel livello più alto la pressione idrostatica essendo minore che nel livello più basso, sarà minore anche la velocità delle molecole del liquido, e quindi anche minore il numero di molecole che escono dal liquido nell'unità di tempo, e siccome questo è uguale al numero di molecole di vapore che cadono su di esso liquido, ne risulta che sarà minore la tensione di vapore.

In un liquido suscettibile di emetter vapori, s'immerga un tubo capillare; sia h l'altezza del liquido nel tubo capillare al disopra della superficie esterna, H la tensione di vapore in grammi sulla superficie piana del liquido, H′ la tensione sulla superficie concava nel tubo capillare e sia la temperatura 0°. Per l'equilibrio dovrà essere, tenendo conto che H ed H′ sono poco differenti:

$$H = H' + 0{,}001293 \,.\, \delta \frac{H + H'}{2.1033} h \text{ gr.}$$

essendo δ la densità di vapore della sostanza, ossia

$$h = \frac{H - H'}{\frac{1}{2}(H + H')} \frac{1033}{0{,}001293 \,.\, \delta} \text{ cm.}$$

Ora nell'interno del liquido, la pressione cinetica sulla superficie concava sarà uguale a quella sulla superficie piana, diminuita questa di hd, e se chiamiamo v la velocità delle molecole presso la superficie piana, le pressioni cinetiche suddette saranno rispettivamente

$$\frac{1}{3} dv^2 - hd \,, \quad \frac{1}{3} dv^2$$

essendo d la densità del liquido. Ora è evidente che il numero di molecole che escono dalla superficie d'un liquido nell'unità di tempo, dipende dalla velocità e dalla densità che esse molecole hanno nel liquido; crescendo tale velocità sarà maggiore il numero di molecole che potranno mediante essa vincere la coesione; inoltre in uno spazio saturo di vapore il numero di molecole che escono dal liquido è uguale al numero di molecole che vi entrano, ossia che vi urtano e che determinano la tensione di vapore. Così crescendo o diminuendo la pressione cinetica del liquido, cresce o diminuisce

la tensione di vapore, e se si ammette che vi sia proporzionalità fra la pressione cinetica e la tensione suddetta, s'avrà:

$$\frac{\frac{1}{3}dv^2}{\frac{1}{3}dv^2 - hd} = \frac{H}{H'}, \quad \text{ossia } v^2 = \frac{H}{H - H'} 3h.$$

Se sostituiamo ad h il valore trovato precedentemente ed osserviamo che H ed H′ sono poco differenti e nella somma si può prender uno per l'altro, si ha

$$v^2 = \frac{3.1033 \text{ gr}}{0{,}001293\ \delta}$$

dove il denominatore rappresenta la densità assoluta che avrebbe il vapore a 0° e 760 mm. di pressione, il numeratore il triplo di questa pressione in grammi, e l'intera frazione la velocità delle molecole di vapore a 0°.

Si avrebbe così che la velocità delle molecole d'un liquido è uguale a quella del suo vapore alla stessa temperatura; e vedremo anche in altro modo che questa relazione è prossima al vero e quindi si può spiegare la differenza di tensione di vapore sulle superfici liquide piane e curve, senza tener conto dell'attrazione diversa che queste superfici esercitano sulle molecole. Se questa azione fosse sensibile come avviene probabilmente in tubi estremamente capillari, il valore di H — H′ basato sulla proporzionalità fra tensione di vapore e pressione cinetica sarebbe minore del vero; però è da notare che anche il valore di h dovrebbe essere ottenuto colla formula barometrica e risulterebbe maggiore, quindi il valore di v^2 potrebbe, come deve, anche in questo caso rimanere immutato. Del resto la proporzionalità suddetta, che verrà anche applicata in un'altra classe di fenomeni, non può esser ammessa che per approssimazione.

Influenza della pressione sulla temperatura di fusione. — È noto che la pressione fa abbassare la temperatura di fusione del ghiaccio, bismuto ecc. che si contraggono nel fondere, e fa innalzare quella dei corpi che dilatano nel fondere, e relazioni numeriche esatte possono esser stabilite col secondo principio di termodinamica. Ora si può rendersi conto di tale influenza, secondo le idee che si hanno sulla costituzione dei corpi, osservando che nel caso del ghiaccio entrambi i cambiamenti che si producono nella fusione, cioè aumento di velocità delle molecole, diminuzione della loro distanza, possono essere ottenute coll'aumento di pressione; invece negli altri corpi, la pressione aumenta bensì la velocità delle molecole, ma ne diminuisce la distanza mentre perchè avvenga la fusione essa distanza deve aumentare.

Una considerazione meno grossolana del fenomeno è la seguente: Si abbia un corpo parte solido e parte liquido, alla stessa temperatura ed in equilibrio, le pressioni cinetiche relative saranno $\frac{1}{3} DV^2$ ed $\frac{1}{3} D_1 V_1^2$ essendo D, D_1, V, V_1 le densità e le velocità molecolari del solido e del liquido rispettivamente. Questi

valori corrispondono allo stato d'equilibrio fra solido e liquido, tale cioè che tante molecole passano dal solido sul liquido ed altrettante si fissano dal liquido sul solido. È plausibile ammettere che se una sola di queste pressioni p. es. quella del solido venisse a crescere, crescerebbe il numero di molecole che abbandonano il solido, mentre rimane immutato quello delle molecole che vi si fissano, quindi l'equilibrio sarebbe distrutto ed il solido fonderebbe e reciprocamente se venisse ad aumentare la pressione cinetica del liquido.

Se ora sul corpo parte solido e parte liquido ma in equilibrio esercitiamo una piccola pressione p, le pressioni cinetiche del solido e del liquido diverranno rispettivamente $\frac{1}{3} D V^2 + p$, $\frac{1}{3} D_1 V_1^2 + p$, ed in proporzione sarà cresciuta maggiormente quella che era minore, quindi l'equilibrio sarà distrutto e il solido fonderà se $D V^2 < D_1 V_1^2$ ossia se $\frac{D}{D_1} < \frac{V_1^2}{V^2}$ ed il liquido invece comincerà a solidificarsi se $\frac{D}{D_1} > \frac{V_1^2}{V^2}$. L'esperienza insegna che il 1° caso avviene se $D < D_1$ ed il 2° se $D_1 < D$, quindi se esiste una relazione fra le densità e le velocità del solido e del liquido, $V_1^2 : V^2$ dovendo essere minore d'una quantità maggiore di 1 e maggiore di una quantità minore di 1, dovrebbe essere uguale ad 1 ossia le velocità molecolari del solido e del liquido in equilibrio dovrebbero essere uguali. Tuttavia, sebbene questa uguaglianza sia sufficiente per ispiegare il fenomeno in discorso, niente prova che sia necessaria e rigorosa; l'ottenere un valore di V plausibile in funzione di D e D_1 sarebbe stata una conferma di tale relazione, ma ciò non mi fu possibile, sia perchè non sono note le densità del solido alle varie pressioni e temperature, ma specialmente per la maggior difficoltà che offre lo studio delle variazioni della velocità dei solidi e dei liquidi per effetto della temperatura; studio di cui del resto non mi sono occupato che fugacemente.

Nel caso attuale, poichè una variazione conveniente di temperatura ristabilisce l'equilibrio distrutto dalla variazione di pressione, bisognerebbe ammettere che l'aumento di pressione cinetica prodotto dall'aumento di temperatura è proporzionatamente minore pei corpi che hanno una minor pressione cinetica.

Osmosi. — Dallo studio sia sperimentale che teorico dei fenomeni dell'osmosi, risulta che se un liquido A puro, ed una miscela di una parte di esso con 100 p. es. di un altro liquido B, sono separati da un diaframma permeabile solo alle molecole di A, queste, a parità di pressione idrostatica, passano dal liquido puro nella miscela, ma si può impedire questo passaggio, o anche produrlo in senso contrario, esercitando sulla miscela una pressione sufficiente e invero molto forte. Questo risultato sarebbe inesplicabile se si ammettesse costante la velocità delle molecole, ammeno di ammettere nelle molecole

una repulsione. Difatti le molecole di A per effetto della loro velocità si affacciano ai fori del diaframma e l'attraversano tanto in un senso che nell'altro, ma il numero di esse molecole per cm^3 essendo notevolmente maggiore pel liquido puro che non per quello diluito, un maggior numero di esse passerà dal liquido puro nella miscela, e nessuna compressione di questa sarebbe sufficiente a rendere uguali i due numeri di molecole suddetti. Se invece si ammette che col crescer della pressione cresca la velocità delle molecole, allora il numero di molecole che nell'unità di tempo attraversano il diaframma crescerà col crescer della velocità, e così le molecole di A della miscela, potranno colla maggior velocità supplire alla minor densità.

I fenomeni osmotici paiono offrire un modo abbastanza diretto di determinare la pressione cinetica (che non è sempre identica colla pressione osmotica) dei liquidi, la quale non agendo all'esterno di essi non può esser misurata coi manometri; difatti, poichè un diaframma semipermeabile impedisce la pressione cinetica d'uno dei componenti un miscuglio, rende apparente quella dovuta all'altro componente. Tuttavia il calcolo esatto di questa pressione presenta difficoltà che non son riuscito a eliminare completamente.

La mancanza di spazio non mi consente l'esposizione completa dei ragionamenti coi quali ho dedotto il valore della pressione cinetica, e l'applicazione di queste formule a varie serie complete di mescolanze di cui tempo fa determinai densità e tensioni totali e parziali di vapore. Differisco quindi questa esposizione ad un'altra Nota, contentandomi per ora di indicare che per soluzioni diluite la velocità teorica delle molecole del liquido risulta approssimativamente uguale alla velocità delle molecole di vapore, e per soluzioni concentrate l'espressione che meglio s'accorda coll'esperienza è la seguente:

$$r_a^2 = \frac{1}{2} \frac{D_a + d_a}{D_a - d_a} h_a \cdot 980$$

dove v_a è la velocità molecolare d'uno dei componenti la miscela, D_a la sua densità quando esso puro, d_a il peso di esso contenuto in 1 cm^3 di miscela ed h_a l'altezza d'una colonna del suo vapore tale che la sua tensione alla base ed alla sommità sia H_a ed H'_a cioè quella del corpo puro e quella (parziale) del corpo nella miscela.

Con questa formula s'ottengono valori della velocità che variano poco al variare della concentrazione e che sono di circa 250 m. al secondo per il solfuro di carbonio, 400 per l'etere e per la benzina e 270 per il cloroformio, cioè un po' minori della velocità allo stato gazoso per il solfuro di carbonio (che ha un gran valore di K) e un po' maggiori per gli altri tre corpi che hanno un piccolo valore di K.

Fisica. — *Sulla conducibilità termica del ghiaccio.* Nota di Paolo Straneo, presentata dal Corrispondente Favero.

I risultati delle misure fin qui eseguite per determinare il coefficiente di conducibilità termica del ghiaccio presentano fra loro tali discordanze, quali non sono da attribuirsi *a priori* a differenze di materiale o ad errori di osservazione, ma piuttosto alla insufficienza di alcuni dei metodi impiegati. Il valore di questo coefficiente sarebbe infatti secondo F. Neumann (1) 0,34, De La Rive (2) 0,14, Forbes (3) 0,134 e 0,128, a seconda della direzione, e finalmente secondo Mittchel (4) 0,30, stabilendo come unità fondamentali il centimetro, il grammo, il minuto ed il grado centigrado.

Siccome il ghiaccio adoperato per le esperienze da tutti i detti fisici fu sempre preparato con acqua distillata ed ottenuto senza bolle di aria od altre irregolarità, è lecito supporre, che la causa della discordanza sia da cercarsi esclusivamente nei metodi impiegati; la quale ricerca, unitamente al rendiconto di una prima misura eseguita per determinare almeno l'ordine di grandezza del detto coefficiente, sarà lo scopo della presente Nota.

Nelle misure termiche è spesso fonte di errore il non aver sufficientemente realizzato nell'esperienza quelle condizioni iniziali o delle superfici, che nella teoria si supposero e che servirono per determinare le costanti di integrazione dell'equazione alle derivate parziali propria del movimento del calore nel corpo considerato. De La Rive e Forbes fondarono appunto i loro metodi sulla misura di un flusso di calore attraverso una lamina di ghiaccio; flusso che il primo misurò comparandolo ad un flusso noto, e che il secondo dedusse dall'aumento di spessore per congelazione della lamina stessa mentre essa galleggiava su acqua mantenuta alla temperatura di zero gradi. Entrambi teoricamente determinarono questo flusso di calore ammettendo che la temperatura di una delle superfici della lamina di ghiaccio fosse la stessa di quella di una miscela frigorifica divisa dalla detta superficie da una sottile lamina di metallo. In realtà però, anche facendo congelare metallo e ghiaccio, è impossibile di ottenere in generale un contatto che non presenti di per sè una resistenza al passaggio del calore, come molte mie prove dimostrarono chiaramente. Ne segue che il flusso di calore attraverso la lamina fu certo minore di quello che stabiliva la teoria, e che perciò il coefficiente di conducibilità dedotto fu troppo piccolo. Per questa ragione Forbes ottenne per altre sostanze coefficienti che sono circa la metà dei veri.

(1) Philosophical Magazine, vol. XXV.
(2) Archives des sciences physiques et naturelles. Genève, 1864.
(3) Proceedings of the royal Society of Edinburgh, vol. VIII.
(4) Ibid., vol. XIII.

Il metodo di Mittchel consiste nel far variare periodicamente la temperatura sulla superficie orizzontale superiore di un cubo di ghiaccio, le cui altre cinque faccie vengono mantenute a temperatura costante; e ciò fino a che in tutti i punti del cubo le variazioni della temperatura siano divenute funzioni periodiche del tempo. Dalle funzioni determinate per due punti di cui si conosca la distanza in direzione verticale sarebbe stato possibile di dedurre il coefficiente desiderato, ove però Mittchel avesse sviluppata una teoria rigorosa del proprio metodo; ma egli usò la formola di Ångström (1), la quale suppone, invece di un cubo con cinque superfici mantenute a temperatura costante, un prisma molto lungo e sottile, la cui periferia è circondata dall'aria. Questa mancanza di rigore rende il risultato di Mittchel poco accettabile, quantunque sia logico il credere che, in causa della tenue conducibilità del ghiaccio, l'errore non possa essere molto grave.

Neumann infine dedusse il coefficiente dalla variazione della temperatura in un punto di un cubo o di una sfera di ghiaccio, che passava, rimanendo sospesa nell'aria, da una temperatura iniziale costante in tutti i suoi punti, ad un'altra pure costante. Benchè Neumann non abbia data la teoria di questa misura, nessuno vorrà supporre che l'illustre fisico non l'abbia dedotta rigorosamente; ma siccome è ormai generalmente noto quanto irregolari siano i raffreddamenti dei corpi nell'aria e quanto incerti i coefficienti di conducibilità esterna, è logico di dubitare dell'esattezza di un metodo tanto antico, benchè anche in questo caso non si debba ritenere l'errore molto grave.

In seguito a tali considerazioni mi parve conveniente di dedurre con un metodo semplice e rigoroso questo coefficiente, principalmente che, trovandomi a Zurigo nel laboratorio di fisica del Politecnico Federale, poteva disporre di apparecchi specialmente costruiti per questo genere di misure. Riserbandomi di comunicare in una prossima Nota una ricerca sul potere conduttore del ghiaccio in diverse direzioni, mi limiterò nella presente ad esporre il metodo impiegato per dedurre il coefficiente supponendo il ghiaccio perfettamente isotropo.

Per determinare il coefficiente di conducibilità termica delle sostanze, che, senza avere un potere conduttore tanto grande come i metalli, pure non appartengono alla categoria dei peggiori conduttori, si usa spesso con successo un metodo, la cui base matematica fu posta da Fourier. Esso consiste nel portare la sostanza da studiarsi, alla quale si avrà data preventivamente una forma regolare, da uno stato termico iniziale noto, ad uno stazionario, mediante variazioni repentine delle temperature di alcune o di tutte le superfici, e nel misurare in un punto interno, opportunamente scelto,

(1) Ångström, Poggendorf's Annalen, voll. CXIV, CXVIII, CXXIII.

la temperatura a brevi intervalli di tempo. Dai valori così ottenuti si può facilmente dedurre il coefficiente voluto.

Evidentemente la teoria acquisterà la più grande semplicità possibile, se alla sostanza si darà la forma di un cubo, se la temperatura iniziale sarà uguale per tutti i punti di esso e se il movimento di calore si produrrà uniformemente variando d'un tratto e mantenendo poi costante, la temperatura di tutte le superfici. In questo modo si giungerà ad una temperatura stazionaria identica per tutti i punti del cubo.

Poniamo nel centro di un cubo un sistema di coordinate rettangolari x, y, z così disposte che gli assi siano perpendicolari alle superfici del cubo. Sia U la temperatura iniziale ed assumiamo come zero quella finale; rappresentiamo rispettivamente con k, c, ϱ i coefficienti di conducibilità, di calore specifico e di densità della sostanza; la relazione fra la temperatura u, il tempo t e le coordinate x, y, z è secondo Fourier (1)

$$u = \left[A_1 \cos(n_1 x)\, e^{-n_1^2 \frac{k}{c\varrho} t} + A_2 \cos(n_2 x)\, e^{-n_2^2 \frac{k}{c\varrho} t} + \cdots \right]$$
$$\left[B_1 \cos(n_1 y)\, e^{-n_1^2 \frac{k}{c\varrho} t} + B_2 \cos(n_2 y)\, e^{-n_2^2 \frac{k}{c\varrho} t} + \cdots \right]$$
$$\left[C_1 \cos(n_1 z)\, e^{-n_1^2 \frac{k}{c\varrho} t} + C_2 \cos(n_2 z)\, e^{-n_2^2 \frac{k}{c\varrho} t} + \cdots \right]$$

Dalla condizione che la temperatura delle superfici sia zero per tutti i tempi, si deducono per le costanti n i seguenti valori:

$$n_1 = \frac{\pi}{2a}, \quad n_2 = \frac{2\pi}{2a}, \quad n_3 = \frac{3\pi}{2a}, \quad n_4 = \frac{4\pi}{2a}, \quad n_5 = \frac{5\pi}{2a}, \ldots\ldots$$

ove $2a$ è la dimensione del lato del cubo.

Le costanti arbitrarie $A_1, A_2 \ldots$. $B_1, B_2 \ldots$. $C_1, C_2 \ldots$. devono essere determinate in modo che la soluzione soddisfi alla condizione iniziale, mentre le $n_1, n_2 \ldots$. lo devono essere in modo che siano soddisfatte le condizioni delle superfici. Nel caso speciale che noi consideriamo la soluzione generale di Fourier si semplifica molto. Infatti, siccome in principio la temperatura è uguale in tutti i punti del cubo e le variazioni sulle superfici avvengono contemporaneamente ed uniformemente, le superfici isotermiche sono sempre simmetriche per rapporto agli assi delle coordinate e quindi i coefficienti di indice pari $A_2, A_4 \ldots$., $B_2, B_4 \ldots$., $C_2, C_4 \ldots$. devono essere identicamente uguali a zero.

Trascorso un certo tempo dal principio dell'esperienza, si potrà ammettere che i termini di indice superiore al tre siano divenuti trascurabili ri-

(1) Fourier, *Théorie analitique de la chaleur*, chap. VIII.

spetto ai primi; allora l'espressione della temperatura assumerà la forma di una somma di otto termini, dei quali il primo sarà:

$$A_1 . B_1 . C_1 \cos(n_1 x) \cos(n_1 y) \cos(n_1 z)\, e^{-3n_1^2 \frac{k}{c\varrho} t},$$

mentre ognuno degli altri conterrà come fattore almeno una delle quantità:

$$\cos(n_3 x) \ . \ \cos(n_3 y) \ , \ \cos(n_3 z) .$$

Ma questi fattori saranno costantemente zero se si misurerà la temperatura in uno degli otto punti le cui coordinate soddisfacciano alla condizione:

$$\pm x = \pm y = \pm z = \frac{a}{3},$$

in cui i segni sono completamente arbitrarî. In un tale punto la temperatura già dopo un tempo non molto lungo diverrà una funzione del tempo della seguente forma:

$$u = \text{cost.} \quad e^{-3 \frac{k}{c\varrho} \left(\frac{\pi}{2a}\right)^2 t}$$

Se si osserva nel punto stabilito la temperatura ad ogni intervallo di tempo Δt e si calcolano i decrementi logaritmici per ogni ε intervalli, si otterrà una serie di valori per le quantità $\log\left(\frac{u_n}{u_{n+\varepsilon}}\right)$, dalla cui media si potrà calcolare il coefficiente k, mediante la formola:

$$\log_{nat}\left(\frac{u_n}{u_{n+\varepsilon}}\right) = \frac{3\pi^2}{4a^2} \frac{k}{c \cdot \varrho} \varepsilon \Delta t .$$

Questo metodo fu già impiegato nel laboratorio del Politecnico Federale di Zurigo per determinare la conducibilità termica di alcuni minerali isotropi (1). Si realizzò la condizione supposta nella teoria relativamente alle superfici, sospendendo il cubo, avente la temperatura iniziale uguale in tutti i punti, in un recipiente quadrangolare, munito di un sistema di tubi, i quali permettevano di far giungere improvvisamente ed in grande quantità acqua di temperatura costante su tutte le sei faccie del cubo. Nel nostro caso speciale bisognò quindi cercare una sostanza tale che, rimanendo liquida ad una temperatura di alcuni gradi sotto zero, non producesse, in contatto col ghiaccio, una miscela frigorifera. Il petrolio ordinario presenta appunto le qualità desiderate; infatti fino ad una temperatura di circa — 21° è abbastanza fluido per poter scorrere facilmente in piccoli tubi e non produce col ghiaccio la menoma miscela frigorifica, come fu accuratamente verificato.

Fu perciò innalzato in un giardino a circa 4 metri di altezza un recipiente che conteneva un ettolitro di petrolio, il quale, per il freddo inver-

(1) Gabriele Stadler, *Bestimmung des abs. Wärmeleitungsvermögens einiger Gesteine*, 1888.

nale, raggiungeva nella notte la temperatura di alcuni gradi sotto zero. Per mezzo di un tubo di due centimetri di diametro, si poteva condurre il petrolio al sistema di sei piccoli tubi del recipiente quadrangolare, per mezzo dei quali esso giungeva poi con forza e perpendicolarmente contro le superfici del cubo di ghiaccio. Il liquido si raccoglieva in una vasca posta sul terreno e, finita l'esperienza, veniva con una pompa a mano risospinto nel primo recipiente. L'esperienza procedeva nel seguente modo: Si dava al cubo una temperatura iniziale uguale in tutti i suoi punti, tenendolo immerso per almeno mezz'ora in petrolio, mantenuto alla temperatura di circa —21°. Dopo di che lo si portava rapidamente nel recipiente quadrangolare e si lasciava scorrere liberamente dal recipiente superiore il petrolio, che aveva una temperatura di pochi gradi sotto zero. Trascorsi circa 4 minuti, si cominciava ad osservare la temperatura di uno dei punti stabiliti dalla teoria; le osservazioni si eseguivano di dieci in dieci secondi, fino che le variazioni della temperatura fossero divenute troppo piccole per poter dare un decremento logaritmico abbastanza certo. Le temperature si misuravano, come ora molto si usa col metodo termoelettrico, mediante un elemento composto di fili sottilissimi di ferro e nikelina, avente l'una delle saldature congelata nel punto voluto del cubo e l'altra nel petrolio la cui temperatura veniva assunta come zero.

A questo punto non sarà inutile di arrestarsi un istante per vedere se le indicazioni del galvanometro, durante la parte utile dell'esperienza, corrispondessero veramente alla differenza della temperatura momentanea delle saldature dell'elemento termoelettrico, oppure fossero anche dipendenti dalle proprietà del galvanometro stesso.

Il movimento del magnete di un galvanometro, per piccolissime deviazioni dalla posizione di riposo, soddisfa all'equazione differenziale:

$$Q\frac{d^2x}{dt^2} + A\frac{dx}{dt} + MHx = MGi,$$

dove x rappresenta l'angolo di deviazione, t il tempo, i la corrente, Q il momento d'inerzia del sistema sospeso, A una costante di ammorzamento, H la componente orizzontale del campo magnetico terrestre, M il momento magnetico del magnete e G la funzione galvanometrica. Si faccia:

$$2a = \frac{A}{Q}\ ;\ h = \frac{M.H}{Q}\ ;$$

siccome si ha pure nel nostro caso:

$$i = \sum_{n=1}^{n=\infty} C_n \cdot e^{-m_n t},$$

l'equazione considerata prenderà la forma:

$$\frac{d^2x}{dt^2} + 2a\frac{dx}{dt} + hx = c_1 e^{-m_1 t} + c_2 e^{-m_2 t} + \cdots$$

ponendo in generale $c_n = C_n \frac{MG}{Q}$.

La soluzione di quest'equazione differenziale è:

$$x = e^{-at}(N_1 e^{+\sqrt{a^2-h}\,t} + N_2 e^{-\sqrt{a^2-h}\,t}) + \frac{c_1 e^{-m_1 t}}{(a-m_1)^2-(a^2-h)} + \\ + \frac{c_2 e^{-m_2 t}}{(a-m_2)^2-(a^2-h)} + \cdots$$

nella quale N_1 ed N_2 rappresentano due costanti di integrazione, dipendenti solo dalla posizione iniziale del magnete. Senza arrestarci a tale determinazione che non presenterebbe alcuna difficoltà, osserveremo che la deviazione x si compone di due parti distinte. La prima, indipendente dalla corrente, rappresenta un movimento che diminuisce col tempo ed è di natura oscillatoria od assintotica, a seconda che a^2 è minore o maggiore di h. Il galvanometro impiegato era completamente aperiodico, cioè a^2 era maggiore di h; esso aveva inoltre la proprietà di ammorzare qualunque movimento del magnete, indipendente dalla corrente, in un tempo minore di due minuti. La seconda parte rappresenta un movimento in relazione colla corrente, ma non proporzionale ad essa. Osserviamo però che nel punto considerato del cubo la variazione della temperatura diviene, dopo un tempo assai breve, esprimibile col solo primo termine della serie, come fu detto più sopra, e che perciò anche l'intensità della corrente assume presto la forma della funzione $C_1 e^{-m_1 t}$. Vediamo quindi che, nell'intervallo in cui si fecero le osservazioni, le deviazioni del galvanometro erano proporzionali alla corrente, quindi alla differenza fra la temperatura delle due saldature dell'elemento termoelettrico.

Come esempio dell'esattezza che fu possibile di raggiungere, può servire la seguente serie di osservazioni:

Deviazioni ogni 10 secondi	Logaritmi delle deviazioni	Decremento logaritmico ogni minuto	Deviazioni ogni 10 secondi	Logaritmi delle deviazioni	Decremento logaritmico ogni minuto
555,0	2,7443		300,5	2,4778	0,1602
522,2	2,7179		282,4	2,4508	0,1600
491,2	2,6913		265,7	2,4243	0,1599
462,0	2,6646		249,0	2,3962	0,1613
434,5	2,6380		234,7	2,3705	0,1606
408,1	2,6108		220,6	2,3436	0,1612
383,9	2,5842	0,1601	207,9	2,3179	0,1599
361,0	2,5575	0,1604	195,5	2,2911	0,1597
339,7	2,5311	0,1602	184,0	2,2648	0,1595
319,7	2,5048	0,1598	173,0	2,2380	0,1582

ecc.

I primi studî provarono che i cubi più convenienti erano quelli di circa 5 cm. di lato. Essi vennero sempre tagliati da grandi pezzi di ghiaccio puro e ben cristallizzato e si ebbe somma cura di evitare qualsiasi bolla d'aria o altra irregolarità. Le dimensioni vennero determinate con un catetometro. Gli elementi termoelettrici, composti di fili sottilissimi di nikelina e ferro, dopo la esatta calibrazione, vennero fatti congelare con una delle saldature nel punto del cubo indicato dalla teoria.

Furono studiate principalmente due specie di ghiaccio. La prima, un ghiaccio proveniente da un ghiacciaio, era durissimo e trasparentissimo; si fendeva colla stessa facilità in tutte le direzioni e presentava nella fenditura una superficie liscia, come presenta il vetro. La seconda specie invece era un ghiaccio recente, ottenuto in un tempo rigidissimo, che, benchè trasparente e privo di irregolarità, pure si fendeva più facilmente secondo la direzione verticale, riferendoci alla posizione dell'acqua durante il suo congelamento. Io credo che difficilmente si possano trovare specie di ghiaccio omogenee più differenti delle due sopra dette. Di ognuna di esse furono tagliate dallo stesso pezzo due cubi, sui quali si fecero le esperienze di cui i risultati sono riuniti nella seguente tabella (1):

	Ghiaccio della prima specie		Ghiaccio della seconda specie	
	Cubo n. 1	Cubo n. 2	Cubo n. 1	Cubo n. 2
Dimensioni in cm. $2a =$	4,42	4,96	4,81	4,79
Decremento logaritmico 1ª serie . .	0,2219	0,1764	0,1896	0,1916
» 2ª »	0,2213	0,1783	0,1894	0,1910
» 3ª »	0,2216	0,1778	0,1884	1.1920
» 4ª »	0,2213	0,1771	0,1892	0,1918
Media	0,2215	0,1774	0,1892	0.1916
Coeffic. di conducibilità	0,307	0,309	0,312	0,313

Per vedere se la quantità di petrolio impiegata fosse sufficiente per realizzare la condizione delle superfici, che si era supposta, si aumentarono

(1) Il valore assunto per il prodotto $c \cdot \varrho$ è $0{,}505 \times 0{,}920$ come è generalmente ammesso nei trattati e formulari.

le dimensioni del cubo. Infatti un cubo maggiore si raffredda molto più lentamente, quindi il liquido a contatto delle superfici deve asportare nell' unità di tempo una minore quantità di calore; dovrebbe quindi bastare assai meno liquido. Siccome però si impiegò la stessa quantità di petrolio ed i risultati non furono dissimili dai precedenti, si può ritenere che nelle prime esperienze il petrolio fosse già sufficiente per mantenere le superfici alla temperatura voluta.

I risultati di tre esperienze eseguite su di un cubo della prima specie di ghiaccio, avente cm. 7,306 di lato, sono i seguenti:

Decremento logaritmico				Coefficiente di conducibilità
1ª esperienza	2ª esperienza	3ª esperienza	Media	
0,1600	0,1608	0,1601	0,1603	$k = 0{,}304$

Altre misure su ghiaccio omogeneo di diverse provenienze condussero sempre a risultati compresi fra 0,30 e 0,31.

Credo di poter quindi, come riassunto di questo breve studio, affermare che il coefficiente di conducibilità termica del ghiaccio è una quantità non del tutto invariabile, però generalmente compresa fra 0,30 e 0,31, essendo scelte come unità fondamentali il centimetro, il grammo, il minuto ed il grado centigrado.

Fisica terrestre. — *Risultati delle determinazioni magnetiche in Sicilia, e cenni sulle perturbazioni nelle isole vulcaniche e nei dintorni dell' Etna.* Nota di Luigi Palazzo, presentata dal Socio Tacchini.

Chimica. — *Due nuovi derivati del guaiacol.* Nota di S. di Boscogrande, presentata dal Socio Paternò.

Le precedenti Note saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Istologia vegetale. — *Sull' albume e sul sospensore dei Lupinus.* Nota del dott. L. Buscalioni, presentata dal Corrispondente R. Pirotta [1].

L' Hofmeister, parlando dell' embriogenia del *Lupinus*, aveva accennato alla presenza nei semi di uno speciale sospensore facilmente dissociabile nei suoi elementi cellulari.

L' Hegelmaier, alcuni anni dopo, avendo ripreso lo studio dello istesso argomento venne a conclusioni diametralmente opposte a quelle del suo predecessore.

[1] R. Istituto Botanico di Roma.

Egli trovò, infatti, che in molte specie di *Lupinus*, l'embrione, privo di sospensore, si forma in un punto assai discosto dalla regione micropilare del sacco embrionale, nella parte, cioè, dilatata di quest'ultimo.

Non sì tosto si è abbozzato l'embrione, nel tratto di endosperma interposto fra l'estremità micropilare del sacco, ove si trovavano le sinergidi ed il punto occupato dall'embrione, compaiono due singolari ammasi di nuclei, circondati da plasma, che egli denominò *Nebenzellenapparat* e *Begleitenzellenapparat*.

Se si esaminano attentamente siffatti ammassi nucleari, dice l'autore, si riconosce che ogni singolo nucleo forma come il centro di una raccolta globosa di plasma, per cui si potrebbero in certo qual modo paragonare ad aggruppamenti cellulari, malgrado però che una vera membrana non sia presente alla periferia delle sfere protoplasmatiche.

Il *Nebenzellenapparat* trovasi alquanto discosto dal *Begleitenzellenapparat*, ed inoltre la sua estremità rivolta verso il calaza trovasi a contatto dell'embrione.

Oltre alle sopra indicate formazioni, l'Hegelmaier ebbe anche ad osservare la presenza di grandi sfere plasmiche, farcite di nuclei, le quali sono situate in vicinanza di uno degli ammassi.

Tanto i globi a molti nuclei, quanto i due apparati testè descritti spiccano in mezzo alla massa plasmica dell'endosperma per la struttura e la forma dei nuclei e del citoplasma. I primi, infatti, sono assai grandi e quest'ultimo è grossolanamente granuloso, mentre l'albume è fornito di piccoli nuclei e di plasma assai finamente granulare.

A misura che l'embrione si ingrossa, gli ammassi plasmici si dilatano a loro volta, diventano ramosi ed al fine si circondano di una membrana distinta. Solo i globi a molti nuclei pare che non siano destinati a subire un'ulteriore evoluzione.

Le strane particolarità descritte dall'Hegelmaier hanno indotto lo Strasburger ed il Guignard a riprendere la questione.

Lo Strasburger trovò che la spiegazione data dall'Hegelmaier riposa sopra una falsa interpretazione dei fatti.

Nei *Lupinus*, secondo lo Strasburger, la cellula ovo si forma come negli altri ovuli, in corrispondenza dell'estremità micropilare del sacco, al di sotto delle sinergidi. Avvenuta la fecondazione, si inizia il processo della divisione della cellula ovo, in grazia del quale viene a costituirsi l'embrione. Le divisioni si compiono in modo che ben tosto viene a differenziarsi una catena di cellule, più o meno lunga, rappresentante il sospensore, il quale allungandosi con una certa rapidità finisce per portare l'embrione nel mezzo del sacco embrionale ad una distanza più o meno grande dall'estremo micropilare.

È a questo speciale modo di sviluppo del sospensore che deve ascriversi il fatto della presenza dell'embrione in un punto affatto anormale del sacco embrionale.

Le cellule del sospensore, raggiunto che hanno un certo grado di sviluppo, si dissociano, si isolano l' una dall' altra (almeno in alcune specie di *Lupinus*) e raccogliendosi disordinatamente in gruppi, riescono a formare il *Nebenzellenapparat* ed il *Begleitenzellenapparat* di Hegelmajer.

L' origine di questi due apparati andrebbe adunque ricercata, secondo lo Strasburger, in una speciale metamorfosi che subisce il sospensore, e non già in una condensazione di protoplasma proprio dell' albume attorno a determinati nuclei, come vorrebbe l' Hegelmaier.

Lo Strasburger osservò pure i globi a molti nuclei segnalati dall' Hegelmajer, ma non seppe con precisione indicare quale sia la loro origine, pur ritenendo che possano nascere da una delle cellule isolate del sospensore.

I globi multinucleati son destinati più tardi a scomparire, mentre all' opposto le cellule del sospensore continuano a crescere e diventano ramose.

Il Guignard nel suo lavoro sull' *Embriologia delle Leguminose* tocca pure la questione relativa ai *Lupinus*, venendo alle stesse conclusioni dello Strasburger. Egli poi si sofferma particolarmente a parlare dei globi plurinucleati, i quali talvolta nascono lungo il percorso dello strano sospensore, talora invece traggono origine in punti differentissimi dell' endosperma e senza alcuna relazione col sospensore.

Il plasma di siffatti *ballons*, come chiama Guignard i globi a molti nuclei, è finamente granulare e non è rivestito da membrana cellulosica: i nuclei poi di queste strane produzioni si moltiplicano per divisione e più tardi scompaiono.

Finalmente, l' autore francese afferma di aver trovato talora due *ballons* in un unico sacco embrionale, e viene alla conclusione che gli stessi nascono probabilmente da una o più cellule dissociate del sospensore.

Dai fatti esposti risulta adunque evidente che le idee formulate dall' Hegelmaier sull' origine degli accumuli plasmici endospermici sono affatto erronee, e che, in conseguenza, l' antica opinione dell' Hofmeister è forse ancora attualmente la più giusta.

Nelle ricerche che io avevo intrapreso sulla formazione dell' Albume nella *Vicia Faba* e sui curiosi processi di divisione nucleare che ivi hanno luogo, mi era occorso di osservare che l'endosperma intercotiledonare, anzichè presentare una struttura omogenea nelle varie parti, mostrasi all' opposto costituito da una quantità variabile di ammassi plasmici grossolanamente granulari, più o meno grandi, quasi sempre ramosi, i quali giacciono in un' atmosfera di plasma meno denso.

Se si studia lo sviluppo di siffatte produzioni, si nota che in principio l' endosperma intercotiledonare è uniformemente costituito da plasma finamente granulare e disseminato di piccoli nuclei. Bentosto, però, cominciano a mostrarsi, qua e colà, delle aree in cui il protoplasma assume una struttura più densa. Queste aree ingrandiscono, ed emettono dei prolungamenti ramosi, nel

tempo istesso che il plasma di cui sono costituite si scava di enormi vacuoli e si riempie di grosse granulazioni, che spiccano al primo colpo d' occhio sul plasma circostante assai più finamente costituito.

In un epoca più inoltrata dello sviluppo del seme, gli ammassi sopra indicati, che io ho creduto denominare *Pseudo-cellule*, si incistidano in una membrana più o meno robusta e non subiscono più ulteriori evoluzioni, mentre il circostante protoplasma si va organizzando in tessuto per un processo di divisione nucleare abbastanza strano che fu appunto oggetto delle mie ricerche.

Un particolare degno di nota che presentano le *pseudo-cellule* si è che i loro nuclei sono molto più grandi di quelli della massa plasmica circostante; oltre a ciò hanno un reticolo più denso e fortemente colorabile colle aniline. presentano un nucleolo assai voluminoso ed infine non sono più capaci di dividersi per cariocinesi, ma solo per frammentazione.

Colpito dalle strane produzioni che si osservano nella fessura intercotiledonare della *Vicia Faba*, ho voluto estendere le osservazioni anche ai *Lupinus* per stabilire se per avventura le *Nebenzellen* e le *Begleitenzellen* di Hegelmajer, come pure i *Ballons* di Guignard, anzichè del sospensore, traessero origine da uno speciale processo evolutivo dell' endosperma.

A tale scopo io ho seguito lo sviluppo di alcune specie di *Lupinus*, tanto fornite di sospensore dissociabile nei suoi elementi, quanto di sospensore stabile, come si osserva ad esempio nei *Lupinus albus* e *pilosus*.

Nei *Lupinus* a sospensore dissociato l' embrione viene da questo portato nella parte dilatata del sacco embrionale: più tardi, gli elementi del sospensore si isolano, si ingrandiscono e diventano ramosi, come giustamente ebbero ad osservare lo Strasburger ed il Guignard.

Il protoplasma delle cellulle dissociate, dapprima analogo per struttura a quello dell' endosperma, diventa ben tosto grossolanamente granulare e si scava di uno o due grandi vacuoli, nel tempo istesso che il nucleo ingrandisce a sua volta e si mostra costituito di un reticolo denso a grossi filamenti.

Se si esamina attentamente la struttura di siffatte cellule del sospensore non si tarda a riconoscere che dessa ha molta analogia con quella delle *Pseudocellule* della *Vicia Faba*, di cui sopra ho tenuto parola.

Oltre alle cellule del sospensore noi troviamo però che anche l' endosperma stesso, nella regione occupata dal sospensore dissociato, si raccoglie in ammassi simili in tutto e per tutto alle sopra ricordate psendo cellule della *Vicia* ed agli elementi del sospensore.

Data l' analogia di struttura che presentano le due sorta di protoplasmi, quello cioè dell' endosperma perisospensoriale e quello delle cellule del sospensore se si vuole stabilire, nei casi dubbî, se un dato accumulo debba essere considerato come appartenente al sospensore o non piuttosto all'endosperma, occorrè prendere per guida i seguenti caratteri:

Le cellule del sospensore si trovano, nelle specie da me esaminate nel tratto interposto tra il micropilo e l' embrione; le pseudo cellule all'opposto, possono riscontrarsi anche tra l' embrione e il calaze, od in altro punto qualsiasi della cavità endospermica e senza alcun rapporto col sospensore.

È vero però che le cellule del sospensore essendo ramose possono inviare dei prolungamenti al davanti dell' embrione, verso il calaze, come pure sulle facce laterali del seme, per cui nelle sezioni un po' sottili questi appariscono come formazioni individualizzate indipendenti dal sospensore.

Ma a queste obbiezioni è lecito opporre i seguenti fatti; l' Hegelmajer aveva trovato che le ramificazioni laterali delle *Begleitenzellen* e delle *Nebenzellen*, verso la maturità del seme, si segmentano ed allora ogni segmento contiene un nucleo. Orbene, nelle numerose ricerche che io ho fatto in proposito, non mi fu mai dato d' incontrare il più piccolo accenno di divisione nelle cellule dissociate del sospensore ed io ritengo quindi che nel caso attuale, anzichè d' una divisione delle cellule sospensoriali seguìta dalla divisione del nucleo, si debba trattare di un semplice accollamento accidentale di una pseudo cellula ad un ramo di una cellula qualsiasi del sospensore.

Un altro criterio, alquanto più sicuro, lo abbiamo nella forma degli elementi.

Le cellule del sospensore hano contorni abbastanza netti, poichè sono avvolti da una membrana; le pseudo cellule invece presentano dei contorni sfumati e non essendo fornite di membrana, si avanzano nel protoplasma circostante per mezzo di esili prolungamenti, talora numerosissimi, che si perdono nell' endosperma, senza che l' osservatore, anche coi più forti ingrandimenti, riesca a distinguere il punto in cui cessa l' uno e dove comincian gli altri.

Non è poi infrequente il caso che tali ammassi si risolvano in reticoli abbastanza ampî, ed allora torna ancor più malegevole stabilire il limite di siffatte pseudo cellule.

In alcuni esemplari di Lupinus hirsutus che io aveva a disposizione, era poi tale la quantità di siffatti ammassi ramosi che non era assolutamente possibile ritenere che tutti quanti derivassero da metamorfosi del sospensore.

Del resto, per convincerci di quanto asserisco, basta semplicemente praticare dei tagli perpendicolari alle facce del seme ed al piano di simmetria di questo. Siffatti preparati sono oltremodo istruttivi poichè dimostrano che una gran parte dell' endosperma è disseminata da ammassi a struttura grossolanamente granulare, troppo numerosi per trarre origine dalle ramificazioni delle poche cellule del sospensore.

Potrei ancora aggiungere che in due casi di semi anomali, nei quali si aveva un' enorme cavità endospermica, mentre l' embrione era ridottissimo e spostato dalla sua posizione normale, la formazione di pseudo cellule era evidentissima ed occupava gran parte dello spazio interposto fra l' embrione ed il calaze. Così pure ho avuto più volte occasione di vedere le cellule del

sospensore quasi avvolte da un manto formato appunto da ammassi di endosperma e struttura grossolanamente granulare.

Assai più evidenti sono i fatti nei Lupinus a sospensore non dissociato, poichè quivi non riesce difficile trovare delle grandi masse plasmiche, ramose e fornite di nuclei più o meno voluminosi, le quali traggono, senza dubbio, origine dall' endosperma.

Egli è oltremodo interessante l' osservare come lo sviluppo da nuclei di queste produzioni vada di pari passo aumentando colle dimensioni delle pseudo cellule. Gli ammassi piccoli hanno infatti nuclei di piccole dimensioni; quelli grandi, all' opposto ne presentano di quelli veramente colossali.

Qui non è più il caso di parlare di cellule del sospensore quali elementi produttori degli ammassi ramosi, poichè, come sopra è stato detto, il sospensore è integro e trovasi incarcerato in una massa di endosperma in via di organizzazione in tessuto.

A questo proposito mi giova ricordare che le cellule del sospensore incarcerato nell' albume organizzato in tessuto conservano la loro tipica forma e struttura, per cui riescono facilmente riconoscibili. Quando, infatti, sono dissociate nell' endosperma si trovano pure dissociate nell' albume, e quando hanno già assunta forma ramosa nei giovani stadi di sviluppo dell' endosperma presentano pure dei prolungamenti che si avanzano fra le cellule dell' albume. Non tutte, però, le cellule grandi e ramose, a pareti robuste, a protoplasma grossolanamente granulare ed a nucleo voluminoso che si trovano incurvate nell' albume in via di organizzazione, vanno ascritte ad elementi dissociati del sospensore.

Secondo il mio modo di vedere le cellule che rimangono incastrate nell' albume in corrispondenza dell' apice o sui lati dei cotiledoni debbonsi ritenere come vere pseudo cellule, mentre sono da considerarsi quali elementi dei sospensori quelli che si trovano sparsi fra la punta radicale e l' estremità micropilare del sacco. Debbo però confessare che lo scarso materiale dei semi inoltrati nello sviluppo che aveva a disposizione non mi ha permesso di risolvere in modo assoluto la questione.

Per quanto concerne gli ammassi globosi a molti nuclei (Ballons di Guignard), noi sappiamo di già che tanto lo Strasburger, quanto il Guignard ritengono che essi derivano probabilmente da una o più cellule dissociate del sospensore, appoggiando la loro opinione nel fatto che tali produzioni si trovano quasi sempre sul tragitto del sospensore e che mancano nei *Lupinus* a sospensore continuo. Una prova però decisiva in favore di una tale ipotesi non venne però riportata nè dall' uno nè dall' altro da questi osservatori, i quali hanno, anzi, persino rilevato che talora i Ballons possono originarsi più o meno lontani dal sospensore, verso il calaza o nelle facce laterali del seme.

Neppure io ho avuta la fortuna di risolvere la questione, poichè i *Lupinus* che possedevo conservati in alcool (*hirsutus, kruitsckanski, albus, peren-*

nis (1)) non mi hanno mostrata traccia di « Ballons » nei giovani stadî di sviluppo. Tuttavia in alcuni preparati gentilmente inviatimi dall' illustre professor E. Strasburger, al quale mi è grato di esprimere qui le mie più vive azioni di grazie, ho avuto l' opportunità di trovare le sfere polimuleate situate talora lungo il tragitto del sospensore e tal' altra più o meno lontane da quest' ultimo.

Ad onta che il materiale poco adatto non mi habbia concesso di estendere le mie ricerche, pur tuttavia credo utile di segnalare qui una particolarità abbastanza interessante la quale può portare molta luce sulla formazione dei « Ballons ».

In un seme già abbastanza inoltrato nello sviluppo ed in cui l' albume si era già organizzato in tessuto tutt' all' ingiro del sospensore e dell' embrione, mentre dal lato del calaze formava ancora una massa plasmica indivisa, si avevano, in corrispondenza del limite fra le due porzioni dell' albume, delle cellule lassamente congiunte le une alle altre, e di forma irregolarmente rotonda.

Esaminando con un po' d' attenzione siffatte cellule, non tardai a riconoscere che molte contenevano da 2 a 3 nuclei raccolti in piccoli gruppi.

Accanto poi a queste cellule si trovavano dei grandi elementi rotondi forniti di una robusta membrana e liberi del tutto nella massa plasmica indivisa i quali racchiudevano persino 20 a più nuclei, simili in tutto e per tutto a quelli delle cellule multinucleate dell' albume testè descritte.

Era adunque evidente che su questo caso tali sacchetti o *Ballons* a molti nuclei derivavano dalle cellule periferiche dell' albume in via di organizzazione, le quali si erano staccate dal resto del tessuto ed avevano continuato a crescere ed a moltiplicare i loro nuclei nella massa plasmica ancora indivisa dall' endosperma.

Negli stessi preparati dove si avevano i « Ballons » multinucleati, si incontravano poi ancora al limite fra le due porzioni di endosperma, delle grosse pseudo cellule contenenti i nuclei ed i vacuoli caratteristici.

Prima di porre termine a questa rassegna sull' albume del *Lupinus* credo utile aggiungere che nelle divisioni nucleari dell' endosperma si incontrano spesso delle anomalie caratterizzate da cariocinesi tripolari o da fusi cromatici ed acromatici irregolarmente orientati. Talora vi ha anche la frammentazione, ma io non so se a questo processo tenga dietro la formazione di cellule, poichè come è noto gli elementi situati alla periferia dell' albume organizzato presentano talora molti nuclei. Anche abbastanza originale è talora la forma e la struttura dei nuclei in riposo negli ammassi plasmici e nelle cellule dissociate del sospensore, allorchè hanno raggiunto uno studio avanzato

(1) I semi sopra accennati vennero raccolti in differenti Orti Botanici, ed io quindi non posso esser sicuro dell' identità della specie studiata.

di sviluppo. Tali nuclei rotondi, ovali od allungatissimi e contorti, presentano una robusta membrana pieghettata che racchiude un tenuissimo reticolo incapace di fissare i ruttivi coloranti. Nel centro poi del nucleo vi ha, come sopra è stato detto, un enorme nucleolo, spesso vacualizzato o in via di frammentazione.

Alcuni di tali nuclei (quelli racchiusi nelle pseudo cellule più voluminose) raggiungono l'enorme dimensioni di 500 per mm., e rappresentano quindi, coi nuclei del *Phaseolus* e della *Faba* da me altrove descritti, i giganti della specie.

Un ultimo particolare pure interessante è la forma che assume il sospensore non dissociato in alcuni semi forse non destinati a progredire nello sviluppo. Le sue cellule invece di dividersi costantemente secondo una data direzione per formare una specie di catena, si segmentano disordinatamente in vario senso, per cui si origina un sospensore ramosissimo formato da piccoli elementi pieni di grossi plastidi disposti in catenula.

In conclusione la forma ramosissima ed i contorni sfumati di alcuni ammassi dell'endosperma, i loro nuclei e vacuoli caratteristici, l'analogia strutturale e morfologica che presentano colle pseudo cellule dell'endosperma della *Vicia Faba*, l'ubicazione loro non sempre in relazione col decorso del sospensore, ed infine la presenza loro in Lupini forniti di sospensore non dissociato, sono condizioni atte a dimostrare che essi traggono origine dal protoplasma stesso dell'endosperma anzichè dal sospensore.

Patologia vegetale. — *Sopra un nuovo blastomicete, parassita del frutto del Nocciuolo.* Nota del dott. Vittorio Peglion [1], presentata dal Corrispondente R. Pirotta.

I contadini del mezzogiorno d'Italia chiamano « ammannate » quelle nocciuole guaste che si riconoscono all'esame macroscopico per avere il guscio annerito ed il seme guasto nella parte periferica. Tali nocciuole si rinvengono assai di frequente, e se sfuggono all'occhio i suddetti caratteri, il sapore amarognolo, disgustoso, rende palese l'alterazione da cui sono colpite. Ho avuto occasione di studiare un certo numero di queste nocciuole « ammannate » inviate in esame alla R. Stazione di Patologia vegetale di Roma dal prof. A. Derisi; esse provenivano da Roccanova di Basilicata dove pare che l'alterazione in parola sia piuttosto diffusa, ed è attribuita dai contadini del luogo alle nebbie che sopravvengono durante l'epoca dell'allegamento dei frutti del nocciuolo.

Se si sguscia una nocciuola ammalata, si nota a prima vista l'aspetto anormale del tegumento seminale, spesso leggermente bernoccoluto e disgiunto

[1] Lavoro eseguito nella R. Stazione di Patologia vegetale di Roma.

qua e là dai sottostanti cotiledoni. Verso la regione micropilare si osservano frequentemente delle depressioni, in corrispondenza delle quali i tessuti dei cotiledoni rivelano al tasto una flaccidezza tutta speciale; le stesse depressioni sono diffuse lungo la periferia del seme nel caso in cui l'alterazione sia di molto avanzata. Sezionando il seme in direzione di queste depressioni i cotiledoni si mostrano alterati: i tessuti periferici sono molli, spugnosi, di colore bianco-cenerino, screziato di giallo e separati dalla parte sana da una orlatura bruna. Siffatta alterazione, che può occupare l'intera periferia dei cotiledoni, si interna irregolarmente verso il centro per uno spazio di alcuni millimetri.

L'esame microscopico delle sezioni permette di rilevare delle numerose cavità lisigeniche, disperse nella massa dei tessuti del cotiledone, le quali limitano degl'isolotti di tessuto i cui elementi, sebbene ancora saldamente riuniti, sono leggermente imbruniti ed hanno i contenuti cellulari in via di alterazione: le goccie oleose ed i granuli di aleurona sono in gran parte scomparsi, tanto che nelle cellule confinanti colle cavità rimane solo l'avanzo del plasma fondamentale. Nelle sezioni montate in glicerina, senza alcun previo trattamento, si riesce a scorgere con una certa difficoltà, nei limiti delle cavità anzidette dei fascetti di sporule filiformi, assai rassomiglianti a gruppi di rafidi o a fasci di spore di alcuni pirenomiceti scolecosporei. Onde studiare meglio questi gruppi di spore, nonchè gli aschi in cui sono racchiuse, è necessario asportare totalmente le goccie oleose ed anche l'aleurona dalle sezioni, poichè quasi tutti quegli organi sono conglobati da gocciole oleose e quindi assai poco appariscenti.

Ho posto le sezioni non molto sottili in un miscuglio a parti uguali di olio di ricino ed etere, lasciandovele per mezz'ora circa. Indi le ho ripetutamente lavate con etere e poscia con un miscuglio di alcool ed etere. Da questo miscuglio le ho passate in alcool assoluto e poscia parte, trasportate in olio di garofano, le ho direttamente chiuse in balsamo del Canadà, e parte le ho trattate con soluzione lattica di bleu Poirier o con soluzione acquosa di bruno Bismarck, montandole poscia in glicerina, o in balsamo del Canadà.

In tal modo è facile vedere i tessuti circostanti alle cavità lisigeniche completamente infarciti di sporule isolate, riunite a fascetti o racchiuse in numero di 8 in aschi cilindracei. Quando scarseggiano le sporule e gli aschi si trovano invece abbastanza abbondanti degli elementi saccaromicetiformi, le cui cellule offrono delle variazioni assai notevoli sia come forma, sia come dimensioni. Si trovano cellule ovoidali o sferoidali poco diverse da quelle del *Saccharomyces ellipsoideus* ed altre cilindracee simili alle cellule del *Schizosaccharomyces Pombe*, ma assai più grandi di queste.

Ho potuto facilmente coltivare questo organismo nei comuni substrati artificiali. Ho asportato colle dovute precauzioni antisettiche, dei piccoli fram-

menti di polpa alterata che ho inoculato in tubi di gelatina di brodo. Si è costantemente sviluppato un microorganismo unicellulare che si moltiplica per gemmazione; le cellule dapprima ovoidi, si allungano, diventano cilindracee ed allora ai due poli della cellula si differenziano due fasci ognuno di 4 spore filiformi, leggermente affusolate, continue che vengono poste in libertà per gelificazione della tunica dell'asco in cui sono avvolte.

Le dimensioni delle cellule sono assai varie; il periodo di gemmazione s'inizia quando misurano 4-5 μ di lunghezza; quando avviene la sporificazione, le cellule misurano 60-70 μ di lunghezza e 5-7 $\frac{1}{2}$ di larghezza le sporule misurano 50-52 » 2-3 μ.

I caratteri offerti da questo microorganismo, cioè la moltiplicazione per gemmazione e la produzione endogenetica delle spore, permettono di riconoscere un saccaromicete. Ora fra i saccaromiceti conosciuti non v'ha alcun genere a cui possa riferisi questo microorganismo. I generi *Saccharomyces* e *Schizosaccaromyces* hanno spore ovoidali o sferoidali. Il genere *Monospora* ha spore filiformi, ma il carattere fondamentale del genere stesso, stando alle descrizioni di Metchnikoff ([1]), si è la presenza di una sola spora nell'asco, laddove il microorganismo che ho descritto ha gli aschi costantemente octospori.

Si può pertanto ritenere il blastomicete isolato dalle nocciuole « ammannate » quale tipo di un nuovo genere della famiglia dei Saccaromiceti, caratterizzato dall'aver gli aschi octospori e le spore filiformi, ed io proporrei in base ai caratteri sporologici di denominarlo *Nematospora*; siccome tale blastomicete è stato per ora trovato sul solo *Corylus Avellana,* così si potrebbe specificarlo col nome di *Nematospora Coryli.*

In un prossimo lavoro mi riserbo di illustrare ampiamente questo blastomicete, dal punto di vista morfologico e biologico.

PERSONALE ACCADEMICO

Il Presidente Brioschi dà il doloroso annuncio della perdita fatta dalla Classe nella persona del Socio straniero Rodolfo Heidenhain, mancato ai vivi il 13 ottobre 1897; apparteneva il defunto Socio all'Accademia sino dal 4 agosto 1892.

Il Segretario Blaserna dà poscia comunicazione delle lettere di ringraziamento, per la loro recente nomina, inviate dal Corrispondente Giulio Fano, e dai Soci stranieri: Darwin Howard, Gaudry, Helmert, Kronecker, Reye, Schmiedeberg, Weber.

([1]) E. Metchnikoff, *Ueber eine Sprosspilzkrankheit der Daphnieen.* In Virchow's Archiv, 1884 t. 96, p. 177

PRESENTAZIONE DI LIBRI

Il Segretario Blaserna presenta le pubblicazioni giunte in dono, segnalando quelle inviate dai Soci Fergola, Taramelli, Todaro, Ròiti, Riccò, Boussinesq; e dai signori Doneux, Le Jolis, Ball. Presenta inoltre il vol. 7° delle *Opere complete* di Christiaan Huygens, dono della Società olandese delle scienze di Harlem; il vol. 2° delle opere di G. Lejeune Dirichlet, dono della R. Accademia delle scienze di Berlino; il primo volume delle opere di J. Couch Adams, dono della Università di Cambridge; e infine una Commemorazione del Socio straniero A. Daubrée, pubblicata per cura della famiglia del defunto.

Il Socio Mosso presentando all'Accademia il suo libro *Fisiologia dell'uomo sulle Alpi*, annuncia che per iniziativa di S. M. la Regina si sta costruendo un Osservatorio sulla vetta del Monte Rosa a 4560 metri. Fino dal 1895 si costituì un Comitato del quale fanno parte i Socî Blaserna, Tacchini, Naccari, il prof. Giacosa, Porro, Alfonso Sella, l'ing. Gaudenzio Sella e l'avv. Grober presidente del Club Alpino. L'anno scorso la stagione fu tanto cattiva che non si potè spianare la roccia della punta Gnifetti e preparare le fondamenta.

Quest'anno fu fatta questa prima parte del lavoro, e speriamo che l'anno prossimo sarà costruito l'Osservatorio accanto alla capanna attuale, il quale avrà quattro stanze destinate esclusivamente alle ricerche.

L'importanza di questo Osservatorio non occorre neppure accennarla: basta pensare alla meteorologia, alla fisica terrestre e all'astronomia e ricordare che abbiamo un altro Osservatorio sull'Etna a 3000 metri, per dire che nessun altro paese possiederà un campo così vasto di studî nelle regioni elevate dell'atmosfera quanto l'Italia.

Il Comitato del Monte Rosa sta ora preparando il progetto ed i mezzi per una stazione alpina a 3100 metri, fra mezzo ai ghiacciai del Monte Rosa ed accessibile per mezzo di una strada mulattiera. La stazione alpina che sorgerà poco lontana dalla Capanna Gnifetti, servirà come di base per gli studî che si compiranno nell'Osservatorio « Regina Margherita » a 4560 metri.

Questo nuovo edificio comprenderà probabilmente venti stanze, che serviranno di Laboratorio per la fisica terrestre, la meteorologia, la fisiologia, la botanica, la biologia, ed una stanza più grande sarà destinata all'astronomia. La parte rimanente della stazione alpina servirà alla biblioteca, alle collezioni, agli alloggi, alla cucina ed ai magazzeni.

Il Socio Mosso è lieto di presentare all'Accademia il suo libro, *Fisiologia dell'uomo sulle Alpi* come il primo frutto che diede alla scienza la

Capanna « Regina Margherita ». Egli è certo che verranno altre opere migliori, quando siano resi più facili gli studî sperimentali a grandi altezze, e spera che anche dall'estero gli studiosi saranno attratti sul Monte Rosa, perchè in nessun luogo troveranno maggiori comodi per dimorare a lungo sulle Alpi con poca spesa, nè maggiori mezzi per le ricerche scientifiche.

Il Socio Blaserna appoggia caldamente le osservazioni fatte dal collega Mosso, riguardo al nuovo Osservatorio, che sorgerà accanto alla Capanna « Regina Margherita » sulla punta Gnifetti, appartenente al gruppo del Monte Rosa. Anch' egli è del parere, che una stazione alpina, a 3.100 metri di altezza, sarà utilissima, e servirà a risolvere molti problemi di tecnica meteorologica e fisica, che sulla punta Gnifetti presentano gravi difficoltà. Questi impianti acquistano una singolare importanza dopo il grande tentativo, fatto dalla Francia, di creare un Osservatorio in cima al Monte Bianco, dove molto si è speso, ma con un esito finale assai dubbio; perchè non è probabile che quell' Osservatorio, fondato sul ghiaccio, per la mobilità di questo e per le enormi pressioni e trazioni ivi esistenti, possa avere lunga vita.

Il Socio Blaserna coglie questa occasione, per appoggiare le osservazioni fatte dal collega Tacchini sui lavori, che il dott. Palazzo si propone di fare in Sicilia. Dice, che oltre ai lavori risguardanti il magnetismo terrestre, il dott. Palazzo coadiuverà il prof. Riccò nelle misure sulla gravità, che si inizieranno in quest'anno. Tutti gli studi recenti, fatti specialmente col mezzo dell'apparecchio di Sterneck, hanno dimostrato quanto sia interessante e complicato il problema della gravità nei vari punti della superficie terrestre. Questi nuovi studi sorsero per iniziativa dell'ammiragliato austriaco di Pola e si estesero anche sopra due regioni italiane. Il Socio Blaserna è lieto di poter dichiarare, che col liberale ajuto della marina austriaca, noi potremo continuare tali studi in Italia, facendoli eseguire dai nostri bravi osservatori, ed esprime la speranza, che il Governo vorrà favorire questa importante impresa.

Il Socio Betocchi presenta il volume degli Atti del 3° Congresso internazionale degli architetti, che fu tenuto a Parigi nel 1889.

CORRISPONDENZA

Il Segretario Blaserna dà conto della corrispondenza relativa al cambio degli Atti.

Ringraziano per le pubblicazioni ricevute:

La R. Accademia delle scienze di Lisbona; la Società di scienze naturali di Emden; la Società geologica di Calcutta; la Società geologica di Sydney; l' Istituto Teyler di Harlem; le Università di Giessen, di Tübingen e di Tokyo; la Biblioteca Reale di Berlino.

OPERE PERVENUTE IN DONO ALL'ACCADEMIA

nella seduta del 7 novembre 1897.

Ball R. — Further development of the relations between impulsive screws and instantaneous screws. Dublin, 1897. 4°.

Boccardo E. C. e *Baggi V.* — Trattato elementare completo di geometria pratica, disp. 51. Torino, 1897. 4°.

Boussinesq J. — Théorie de l'écoulement tourbillonnant et tumultueux des liquides dans les lits rectilignes à grande section. Paris, 1897. 4°.

Bunge N. A. — Corso di chimica tecnologica (in russo). Kiew, 1897. 8°.

Congrès international des Architectes. 3ᵉ Session tenue à Paris du 17 au 22 juin 1889. Compte-rendu et notices. Paris, 1896. 8°.

Doneux A. — Électricité et Magnétisme terrestres. T. I-III. Paris, 1894. 16°.

Huygens Ch. — Oeuvres complètes publiées par la Société hollandaise des sciences, T. VII. Harlem, 1897. 4°.

Langley I. P. — Memoir of George. Brown Goode, 1897. 8°.

Lejeune Dirichlet G. — Werke. Bd. II. Berlin, 1897. 4°.

Lemoine E. — Mélanges sur la géométrie du triangle. Paris, 1895. 8°.

Id. — Questions relatives à la géométrie du triangle, à la géométrographie et à la transformation continue. Paris, 1896. 8°.

Leonardi Cattolica P. — Determinazione della latitudine dell' Osservatorio della R. Accademia Navale di Livorno fatta nel 1897, secondo il metodo di Talcott. Genova, 1897. 4°.

Marson L. — Sui ghiacciai del Massiccio del Monte Disgrazia. Roma, 1897. 8°.

Masoni U. — Di alcune determinazioni sperimentali sui coefficienti di filtrazione. Napoli, 1896. 4°.

Id. — Sulla espressione approssimata del coefficiente di attrito interno nei tubi di condotta. Napoli, 1897. 4°.

Id. — Sul moto dell'acqua attraverso i terreni permeabili. Napoli, 1895. 4°.

Mosso A. — Fisiologia dell'uomo sulle Alpi. Milano, 1897. 8°.

Passerini N. — Esperienze sul potere assorbente delle lettiere per il carbonato ammonico. Firenze, 1897. 8°.

Raddi A. — L'acqua potabile per la città di Chiavari. Chiavari, 1897. 16°.

Saija G. — Rappresentazioni equivalenti naturali di una superficie di rivoluzione. Catania, 1897. 4°.

Salvioni E. — Sul passaggio della elettricità attraverso interruzioni estremamente piccole. Perugia, 1897. 8°.

Setti E. — Nuovi elminti dell' Eritrea. Genova, 1897. 8°.

Todaro F. — Marcello Malpighi. Discorso. Roma, 1897. 16°.

P. B.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 21 novembre 1897.

A. Messedaglia Vicepresidente.

MEMORIE E NOTE
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Matematica. — *Un' osservazione sull' estensione dei teoremi di Eulero e Meusnier agli iperspazii.* Nota di Luigi Berzolari, presentata dal Socio Beltrami (1).

I teoremi di Eulero e di Meusnier sulla curvatura delle linee tracciate sopra una superficie (e così pure la teoria dell' indicatrice di Dupin, quella delle linee di curvatura, ecc.) sono stati estesi ad un iperspazio da varî autori (Kronecker, Beez, ... (2)), i quali hanno studiato la curvatura delle linee che si ottengono tagliando una qualsiasi varietà V ad $n-1$ dimensioni dello spazio S_n ad n dimensioni con *piani* (a due dimensioni) passanti per un punto assegnato della varietà (3): il sig. Killing (4) ha inoltre mostrato che risultati analoghi sussistono anche in uno spazio S_n non-euclideo. In questa Nota farò vedere che i suddetti teoremi possono trasportarsi agli iperspazii anche in un altro senso, cioè considerando la curvatura (totale, o di Kronecker) delle varietà ad $n-2$ dimensioni, che risultano tagliando la data varietà V con *iperpiani* (piani ad $n-1$ dimensioni, secondo il linguaggio del sig. Killing) passanti per il punto fissato: per maggior generalità mi riferirò ad uno spazio non-euclideo S_n di curvatura Rieman-

(1) Presentata nella seduta del 7 novembre 1897.

(2) Cfr. Cesàro, *Lezioni di geometria intrinseca* (Napoli, 1896), XV, 13 e XVII, 5.

(3) Il sig. Jordan nella Nota *Généralisation du théorème d'Euler sur la courbure des surfaces* (Comptes rendus, t. LXXIX, 1874, pag. 909) ha esteso il teorema di Eulero in un altro modo. Cfr. pure Lipschitz, *Généralisation de la théorie du rayon osculateur d'une surface* (id., t. LXXXII, 1876, pag. 160 e 218, e Giornale di Crelle, Bd. 81).

(4) *Die Nicht-euklidischen Raumformen in analytischer Behandlung* (Leipzig, 1885), § 11.

niana $\frac{1}{k^2}$, conservando i simboli e le denominazioni del citato libro del sig. Killing, che qui, per chiarezza, richiamo brevemente.

1. I punti di S_n verranno riferiti ad un sistema di *coordinate di Weierstrass* (Killing, l. c., pag. 71): a tal fine, condotti per un punto O n iperpiani $E_1, \dots, E_n$ a due a due fra loro perpendicolari, e scelto in S_n un punto qualunque P, si indichi con a_i la lunghezza della perpendicolare tirata da P sopra E_i, e con φ_i l'angolo formato da OP coll'asse coordinato normale ad E_i. Allora le coordinate del punto P sono le quantità $x_0, x_1, \dots, x_n$ definite come segue:

$$x_0 = \cos\frac{OP}{k}, \quad x_i = k \operatorname{sen}\frac{a_i}{k} = k \operatorname{sen}\frac{OP}{k} \cdot \cos\varphi_i \quad (i = 1, 2, \dots, n),$$

così che fra esse ha luogo la relazione

$$k^2 x_0^2 + x_1^2 + \dots + x_n^2 = k^2. \tag{1}$$

Se inoltre si chiamano ϱ la lunghezza della perpendicolare condotta dall'origine sopra un dato iperpiano e ψ_i l'angolo che questa perpendicolare forma coll'asse normale ad E_i, e si pone

$$u_0 = -k \operatorname{sen}\frac{\varrho}{k}, \quad u_i = \cos\frac{\varrho}{k}\cos\psi_i \quad (i = 1, 2, \dots, n),$$

le quantità $u_0, u_1, \dots, u_n$ sono le coordinate dell'iperpiano considerato: esse son legate dalla relazione

$$\frac{u_0^2}{k^2} + u_1^2 + \dots + u_n^2 = 1, \tag{2}$$

mentre

$$u_0 x_0 + u_1 x_1 + \dots + u_n x_n = 0$$

è l'equazione dell'iperpiano.

Ora sia

$$F(x_0, x_1, \dots, x_n) = 0 \tag{3}$$

l'equazione di una varietà V ad $n-1$ dimensioni, dove, in virtù della (1), la F può supporsi omogenea nelle coordinate. Ponendo

$$F_i = \frac{\partial F}{\partial x_i}, \quad F_{ij} = \frac{\partial^2 F}{\partial x_i \partial x_j} \quad (i, j = 0, 1, \dots, n),$$

e inoltre

$$S^2 = \frac{F_0^2}{k^2} + F_1^2 + \dots + F_n^2, \tag{4}$$

$$\omega = \frac{1}{k}\operatorname{cotg}\frac{\varrho}{k}, \tag{5}$$

l' equazione

$$(6)\qquad \begin{vmatrix} 0 & F_0 & F_1 & \dots & F_n \\ F_0 & F_{00} - Sk^2\omega & F_{01} & \dots & F_{0n} \\ F_1 & F_{10} & F_{11} - S\omega & \dots & F_{1n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ F_n & F_{n0} & F_{n1} & \dots & F_{nn} - S\omega \end{vmatrix} = 0$$

è di grado n in ω, ed ammette la radice $\omega = 0$. I valori $\varrho_1, \varrho_2, \dots, \varrho_{n-1}$ di ϱ. che in virtù della (5) corrispondono alle altre $n-1$ radici $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_{n-1}$, sono (1) i cosidetti *raggi principali di curvatura* di V nel punto di coordinate $x_0, x_1, \dots, x_n$, mentre il prodotto

$$\omega_1 \omega_2 \dots \omega_{n-1} = \frac{1}{k^{n-1}} \operatorname{cotg} \frac{\varrho_1}{k} \operatorname{cotg} \frac{\varrho_2}{k} \dots \operatorname{cotg} \frac{\varrho_{n-1}}{k}$$

è (Killing, l. c., pag. 210) la *curvatura* (di Kronecker) della varietà V nello stesso punto.

2. Ciò premesso, per dimostrare nel modo più semplice la proprietà che può riguardarsi come nuova estensione del teorema di Meusnier, prendasi come origine delle coordinate il punto O che si è fissato su V, e come iperpiano $x_n = 0$ quello che è tangente a V in O. Avendo da considerare soltanto un campo infinitesimo attorno all' origine, dobbiamo porre $x_0 = 1$ (Killing, l. c., pag. 203 e sgg.), il che val quanto dire che per un tal campo le coordinate di Weierstrass coincidono con un sistema di coordinate cartesiane ortogonali. L' equazione di V può quindi scriversi nella forma:

$$(7)\qquad 2x_n = \sum A_{ij} x_i x_j + P \quad (i, j = 1, 2, \dots, n-1),$$

dove P è l' aggregato dei termini che sono di grado superiore al secondo nelle $x_1, x_2, \dots x_{n-1}$. L' iperpiano $x_{n-1} = 0$ è un' iperpiano *qualunque* normale a V in O, e la sezione da esso prodotta in V è rappresentata, entro $x_{n-1} = 0$, da:

$$2x_n = \sum A_{ij} x_i x_j + \dots \quad (i, j = 1, 2, \dots n-2).$$

Quindi, per la (6), la curvatura R di tale sezione in O è data da:

$$(8)\qquad R = \begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} & \dots & A_{1,n-2} \\ A_{21} & A_{22} & \dots & A_{2,n-2} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ A_{n-2,1} & A_{n-2,2} & \dots & A_{n-2,n-2} \end{vmatrix}.$$

(1) Killing, l. c., pag. 215, dove è da osservare che, in luogo di $\lambda = \frac{\omega}{S}$, si ha $\lambda = -S\omega$ e che nell'equazione (2 5), in luogo di $\frac{\omega}{S}$, deve scriversi sempre, come abbiam fatto nel testo, $S\omega$.

Ora sia H un iperpiano qualsiasi (cioè non normale a V), il quale, al pari del precedente iperpiano normale, contenga gli assi Ox_1 , Ox_2 , ... , Ox_{n-2}. Per calcolare, col mezzo della (6), la curvatura che ha in O la sezione di V con H, assumiamo entro H come assi gli assi primitivi Ox_1 , ... , Ox_{n-2} ed inoltre la normale h condotta per O in H allo spazio S_{n-2} determinato dagli assi precedenti. Ciò equivale ad eseguire una trasformazione di coordinate, mantenendo invariata l'origine e gl'iperpiani $x_1 = 0$, ... , $x_{n-2} = 0$, e cambiando $x_{n-1} = 0$ ed $x_n = 0$ colle formole:

$$x_{n-1} = a y_{n-1} + b y_n , \quad x_n = c y_{n-1} + \vartheta y_n ,$$

dove $y_{n-1} = 0$ rappresenta l'iperpiano H, ed $y_n = 0$ l'iperpiano normale ad h in O. Sostituendo in (7) e ponendo poi $y_{n-1} = 0$, si ottiene come equazione della sezione di V con H (entro H) la seguente:

$$2 \vartheta y_n = \sum A_{ij} x_i x_j + \cdots \quad (i , j = 1 , 2 , ... , n - 2).$$

Epperò, per la (6) e la (8), la curvatura R_1 di tale sezione in O è data da:

$$R_1 = \frac{R}{\vartheta^{n-2}} .$$

Ma ϑ è il coseno dell'angolo formato dagli iperpiani $x_n = 0$, $y_n = 0$, ossia dell'angolo φ formato dall'iperpiano H coll'iperpiano $x_{n-1} = 0$; quindi la formola precedente diviene:

$$R_1 = \frac{R}{\cos^{n-2} \varphi} .$$

Pertanto: *Data in* S_n *una varietà ad* $n - 1$ *dimensioni, la curvatura (di Kronecker) in un punto di una sua sezione iperpiana qualsiasi è uguale alla curvatura della sezione iperpiana normale avente la medesima traccia sull'iperpiano tangente in quel punto, divisa per la* $(n - 2)^{ma}$ *potenza del coseno dell'angolo formato dai due iperpiani secanti.*

3. Il teorema precedente si può dimostrare anche senza fare speciali ipotesi sulla posizione degli iperpiani coordinati, cioè partendo dall'equazione generale (3) della varietà V. In tale dimostrazione — di cui la prima parte si basa sopra un concetto analogo a quello cui s'informa la prima parte della dimostrazione data dal sig. Killing al l. c., n. 116 — faremo uso dei simboli definiti al n. 1.

Siano x_0 , x_1 , ... , x_n le coordinate del punto x fissato su V, e z_0 , z , ... , z_n quelle del punto corrente z d'un iperpiano arbitrario Z passante per x. Scegliendo delle quantità a_{ij} che soddisfacciano alle relazioni:

$$\begin{aligned} & k^2 a_{i0}^2 + a_{i1}^2 + \cdots + a_{in}^2 = 1 , \\ & k^2 a_{i0} x_0 + a_{i1} x_1 + \cdots + a_{in} x_n = 0 , \\ & k^2 a_{i0} a_{j0} + a_{i1} a_{j1} + \cdots + a_{in} a_{jn} = 0 \\ & \quad (i \leqq j , \quad i , j = 1 , 2 ... , n - 1), \end{aligned}$$

ed inoltre a queste altre:

$$a_{i0}\,F_0 + a_{i1}\,F_1 + \cdots + a_{in}\,F_n = 0 \qquad (i = 1, 2, \ldots, n-2), \tag{9}$$

le z_i si possono rappresentare nella forma:

$$z_i = y_0\,x_i + y_1\,a_{1i} + \cdots + y_{n-1}\,a_{n-1,i} \qquad (i = 0, 1, \ldots, n), \tag{10}$$

colla condizione

$$k^2\,y_0^2 + y_1^2 + \cdots + y_{n-1}^2 = k^2,$$

e le $y_0, y_1, \ldots, y_{n-1}$ si possono assumere come coordinate di Weierstrass del punto z entro l'iperpiano Z.

Le quantità $(k^2\,a_{10}, a_{11}, \ldots, a_{1n}), \ldots, (k^2\,a_{n-1,0}, a_{n-1,1}, \ldots, a_{n-1,n})$ sono le coordinate di $n-1$ iperpiani $A^{(1)}, \ldots, A^{(n-1)}$ passanti pel punto x, perpendicolari fra loro a due a due e perpendicolari anche a Z; inoltre gl'iperpiani $A^{(1)}, \ldots, A^{(n-2)}$ passano per la normale in x a V. Date le quantità a_{ij}, ossia dati gl'iperpiani $A^{(1)}, \ldots, A^{(n-1)}$, resta individuato l'iperpiano Z; invece, dato Z, si hanno infiniti sistemi di quegli iperpiani: per costruirne uno qualunque, basta considerare il piano individuato dalle normali in x a V ed a Z, e per esso far passare $n-2$ iperpiani qualunque $A^{(1)}, \ldots, A^{(n-2)}$ fra loro perpendicolari a due a due, indi per la normale in x a Z condurre l'iperpiano $A^{(n-1)}$ perpendicolare ai precedenti. L'angolo φ formato da Z colla normale in x a V è uguale all'angolo di $A^{(n-1)}$ coll'iperpiano tangente a V in x, epperò, essendo $\frac{F_0}{S}, \frac{F_1}{S}, \ldots, \frac{F_n}{S}$ le coordinate di quest'ultimo, si avrà:

$$\cos\varphi = \frac{a_{n-1,0}\,F_0 + a_{n-1,1}\,F_1 + \cdots + a_{n-1,n}\,F_n}{S}. \tag{11}$$

Ora sia $\Phi(y_0, y_1, \ldots, y_{n-1})$ ciò che diventa la F quando al posto delle x_i si sostituiscono i secondi membri delle (10), così che, entro Z, sarà

$$\Phi(y_0, y_1, \ldots, y_{n-1}) = 0$$

l'equazione della sezione di V con Z. Ponendo

$$\Phi_i = \frac{\partial\Phi}{\partial y_i}, \quad \Phi_{ij} = \frac{\partial^2\Phi}{\partial y_i\,\partial y_j} \qquad (i, j = 0, 1, \ldots, n-1),$$

$$\sigma^2 = \frac{\Phi_0^2}{k^2} + \Phi_1^2 + \cdots + \Phi_{n-1}^2,$$

si avrà:

$$\Phi_0 = F_0\,x_0 + F_1\,x_1 + \cdots + F_n\,x_n,$$
$$\Phi_i = F_0\,a_{i0} + F_1\,a_{i1} + \cdots + F_n\,a_{in} \quad (i = 1, 2, \ldots, n-1),$$

ossia, pel fatto che il punto x sta sopra V e per le (9) e la (11),

$$\Phi_0 = \Phi_1 = \cdots = \Phi_{n-2} = 0\,, \quad \Phi_{n-1} = S\cos\varphi\,,$$

e quindi:

$$\sigma = S\cos\varphi\,.$$

Inoltre:

$$\begin{aligned} \Phi_{00} &= \sum F_{ij}\, x_i\, x_j = 0\,, \\ \Phi_{0m} &= \sum F_{ij}\, a_{mi}\, x_j = 0\,, \\ \Phi_{mm} &= \sum F_{ij}\, a_{mi}\, a_{mj} \end{aligned} \qquad (m = 1, 2, \ldots, n-2).$$

Di qui e dalle (6) e (11) si ricava, per la curvatura della sezione di V con Z nel punto x, l'espressione:

$$(12) \qquad R_1 = \frac{\left(\sum F_{ij}\, a_{1i}\, a_{1j}\right)\left(\sum F_{ij}\, a_{2i}\, a_{2j}\right)\cdots\left(\sum F_{ij}\, a_{n-2,i}\, a_{n-2,j}\right)}{\left(\sum_i^n F_i\, a_{n-1,i}\right)^{n-2}}.$$

Se Z passa per la normale a V in x, l'iperpiano $A^{(n-1)}$ coincide con quello che è tangente a V in x, sicchè:

$$k^2\, a_{n-1,0} = \frac{F_0}{S}\,, \quad a_{n-1,1} = \frac{F_1}{S}\,, \ldots, a_{n-1,n} = \frac{F_n}{S}\,,$$

e la curvatura della sezione in x viene espressa da:

$$R = \frac{\left(\sum F_{ij}\, a_{1i}\, a_{1j}\right)\left(\sum F_{ij}\, a_{2i}\, a_{2j}\right)\cdots\left(\sum F_{ij}\, a_{n-2,i}\, a_{n-2,j}\right)}{S^{n-2}}.$$

Confrontando questa colla (12) e facendo uso della (11), risulta:

$$R_1 = \frac{R}{\cos^{n-2}\varphi}\,,$$

che è ciò che si voleva dimostrare.

4. Proponiamoci ora di confrontare fra loro le curvature delle sezioni iperpiane normali passanti per uno stesso punto di V; a tal fine, come nel n. 2, prendiamo per origine O il punto fissato, e per iperpiano $x_n = 0$ quello che è tangente a V in O, indi scegliamo gli altri iperpiani coordinati in guisa che l'equazione dell'indicatrice (Killing, l. c., pag. 204 e 207) contenga soltanto i quadrati delle coordinate. L'equazione di V (posto $x_0 = 1$) avrà allora la forma:

$$(13) \qquad 2\,x_n = A_1\, x_1^2 + \cdots + A_{n-1}\, x_{n-1}^2 + P\,,$$

dove alcune delle A possono anche esser nulle. Sia t una retta qualunque tangente a V in O, e siano $\varphi_1, \varphi_2, \ldots, \varphi_{n-1}$ gli angoli da essa formati cogli

assi Ox_1, Ox_2, ..., Ox_{n-1} (cioè cogli assi dell'indicatrice). Se nell'iperpiano tangente $x_n = 0$ consideriamo lo spazio S_{n-2} passante per O e perpendicolare a t, esso coll'asse Ox_n individua un iperpiano, la cui equazione è:

$$x_1 \cos \varphi_1 + \cdots + x_{n-1} \cos \varphi_{n-1} = 0 : \tag{14}$$

e questa, entro $x_n = 0$, è pure l'equazione del detto spazio S_{n-2}. Nello stesso iperpiano $x_n = 0$ cambiamo gli assi Ox_1, ..., Ox_{n-1}, assumendo come nuovo spazio S_{n-2} rappresentato da $y_{n-1} = 0$ quello che ha l'equazione (14), ossia poniamo

$$x_i = \gamma_{i1} y_1 + \gamma_{i2} y_2 + \cdots + \gamma_{i,n-1} y_{n-1} \quad (i = 1, 2, \ldots, n-1), \tag{15}$$

dove γ_{ij} è il coseno dell'angolo formato da $x_i = 0$ con $y_j = 0$, epperò in particolare

$$\gamma_{i,n-1} = \cos \varphi_i \quad (i = 1, 2, \ldots, n-1). \tag{16}$$

Sostituendo le (15) in (13) e ponendo poscia $y_{n-1} = 0$, risulta come equazione della sezione di V coll'iperpiano (14):

$$2 x_n = \sum B_{ij} y_i y_j + \cdots \quad (i, j = 1, 2, \ldots, n-2),$$

avendo posto:

$$B_{ij} = A_1 \gamma_{1i} \gamma_{1j} + A_2 \gamma_{2i} \gamma_{2j} + \cdots + A_{n-1} \gamma_{n-1,i} \gamma_{n-1,j}. \tag{17}$$

La curvatura di questa sezione in O, dedotta dalla (6), è data dal secondo membro della (8), in cui al posto delle A_{ij} siansi sostituite le B_{ij}. Se ora in luogo di queste ultime si pongono le loro espressioni (17) e si svolge il determinante come somma di altri determinanti formati colle sue colonne, si riconosce che ciascuno dei determinanti non nulli che così risultano è il prodotto di $n-2$ fra le quantità $A_1, A_2, \ldots, A_{n-1}$ per il quadrato di un minore d'ordine $n-2$ tratto dal determinante ortogonale

$$\begin{vmatrix} \gamma_{11} & \gamma_{12} & \cdots & \gamma_{1,n-1} \\ \cdot & \cdot & \cdots & \cdot \\ \gamma_{n-1,1} & \gamma_{n-1,2} & \cdots & \gamma_{n-1,n-1} \end{vmatrix} = 1 :$$

minore che è quindi uguale al proprio complemento algebrico. Avendo presenti le (16), la curvatura cercata risulta espressa come segue:

$$A_2 A_3 \ldots A_{n-1} \cos^2 \varphi_1 + A_1 A_3 \ldots A_{n-1} \cos^2 \varphi_2 + \cdots + A_1 A_2 \ldots A_{n-2} \cos^2 \varphi_{n-1},$$

e ciò fornisce l'estensione, che avevamo in vista, della nota formola di Eulero.

Di qui segue che *la curvatura in* O *delle sezioni iperpiane normali ha un massimo od un minimo, quando la traccia dell'iperpiano secante*

sull'iperpiano tangente a V *in* O *è uno degli spazii* S_{n-2} *principali dell'indicatrice.*

Inoltre, *se si considerano* $n-1$ *iperpiani qualunque normali in* O *alla data varietà e fra loro perpendicolari a due a due, la somma delle curvature delle rispettive sezioni in* O *è costante.* Ecc.

Matematica. — *Sull'integrazione per serie.* Nota del prof. CESARE ARZELÀ, presentata dal Corrispondente VOLTERRA (1).

1. Sia $f(x, y)$ una funzione delle due variabili reali x e y definita nell'intervallo $a \ldots b$ sopra ogni retta $y = y_1$, $y = y_2$, $\ldots$: $y_1, y_2 \ldots$ essendo un gruppo di numeri che hanno per numero-limite il numero y_0. Sia $f(x, y_s)$, per ogni y_s fisso, $(s = 1, 2, 3, \ldots)$, finita e atta all'integrazione definita fra a e b e in ogni punto x ivi sia determinato e finito

$$f(x, y_0) = \lim_{y_s = y_0} f(x, y_s).$$

Nella Nota, *Sull'integrabilità di una serie di funzioni*, pubblicata nei Rendiconti di cotesta Accademia per l'anno 1885, è data la proposizione (a): *affinchè la* $f(x, y_0)$ *sia tra a e b atta all'integrazione, è necessario e sufficiente che fissati ad arbitrio uno qualunque dei numeri* y_s *e altri due numeri positivi* σ *e* ε, *si possa sempre separare nell'intervallo a* $\ldots$ *b dei tratticelli* $\tau_1, \tau_2, \ldots \tau_p$ *in numero finito e di somma minore di* ε, *in modo che la porzione rimanente si possa percorrere mediante un numero finito di tratti presi su rette del gruppo* $y = y_{s+1}, y_{s+2}, \ldots$, *in ogni punto dei quali si abbia*

$$| f(x, y_0) - f(x, y_{l(x)}) | < 2\sigma$$

Sarà $y = y_{l(x)}$ l'equazione della linea spezzata formata coi tratti ora detti.

Questo modo di convergere della $f(x, y_s)$ alla $f(x, y_0)$ al tendere di y_s a y_0 lo abbiamo denominato *convergenza uniforme a tratti in generale.*

Siano $u_0(x)$, $u_1(x)$, $u_2(x)$, $\ldots$ funzioni della x e si faccia

$$f(x, y_s) = \sum_1^s u_n(x) \text{ e } f(x, y_0) = \sum_1^\infty u_n(x):$$

la proposizione di dianzi ci dà subito la condizione d'integrabilità di una serie di funzioni integrabili.

2. Nell'altra Nota successiva, *Sull'integrazione per serie*, pubblicata negli stessi Rendiconti, tenute ferme le precedenti ipotesi per $f(x, y_s)$ e $f(x, y_0)$ è enunciata la proposizione: (b) *la condizione necessaria e suffi-*

(1) Presentata nella seduta del 7 novembre 1897.

ciente affinchè, presupposta l'integrabilità di $f(x, y_s)$ *e* $f(x, y_0)$, *sia per ogni* x

$$\int_a^x f(x, y_0)\, dx = \lim_{y_s = y_0} \int_a^x f(x, y_s)\, dx \tag{1}$$

è che

$$\lim_{y_s = y_0} \int_a^x f(x, y_s)\, dx = \Phi(x, y_0)$$

esiste, per ogni x, *finita e continua.*

Su questo enunciato abbiamo da fare alcune osservazioni.

Anzitutto è da distinguersi il caso in cui è, per ogni x e per ogni y_s,

$$| f(x, y_s) | < \mathrm{L}$$

L essendo finito, da quello in cui ciò non è.

Alla prima lettura delle due proposizioni sopra richiamate può apparire che per riconoscere se è giusta la (1) occorre un doppio esame: *quello della integrabilità della* $f(x, y_0)$ *e l'altro della continuità di* $\Phi(x, y_0)$.

Ora è importante mettere in evidenza questo, che, nel caso in cui è sempre

$$| f(x, y_s) | < \mathrm{L}$$

il secondo esame è superfluo: giacchè come è mostrato al n°. 2 della Nota medesima, *Sull'integrazione per serie*, presupposta l'integrabilità di $f(x, y_0)$, si ha anche sempre

$$\int_a^x f(x, y_0)\, dx = \lim_{y_s = y_0} \int_a^x f(x, y_s)\, dx$$

dimodochè, se si fa

$$f(x, y_s) = \sum_1^s u_n(x)$$

$$f(x, y_0) = \sum_1^\infty u_n(x)$$

si può enunciare: *se ognuna delle* $u_1(x)$, $u_2(x)$, ... *è integrabile ed è, per ogni* x *e per ogni* s

$$\left| \sum_1^s u_n(x) \right| < \mathrm{L}$$

affinchè si abbia

$$\int_a^x \sum_1^\infty u_n(x)\, dx = \sum_1^\infty \int_a^x u_n(x)\, dx$$

è necessario e sufficiente che la $\sum_{1}^{\infty} u_n(x)$ *abbia la convergenza uniforme a tratti in generale.*

Nell'altro caso poi in cui non è sempre

$$|f(x, y_s)| < L$$

la convergenza uniforme a tratti in generale della $f(x, y_s)$ verso la $f(x, y_0)$ è la condizione dell'integrabilità di questa, come è detto alla proposizione (a); ma la continuità di $\Phi(x, y_0)$ non è sempre sufficiente perchè sia valida la (1), come ha mostrato con un esempio il sig. Osgood nella Memoria, *Non-Uniform Convergence and the Integration of Series Term by Term.* (American journal of Mathematics, vol. XIX).

In una prossima Nota, mi riserbo di trattare appunto il caso ora menzionato in cui non *è possibile assegnare un numero finito* L *tale che sia sempre*

$$|f(x, y_s)| < L.$$

Fisica. — *Intorno ad un modo di diminuire notevolmente lo spazio nocivo nei termometri ad aria.* Nota di G. Guglielmo, presentata dal Socio Blaserna.

Negli apparati, nei quali occorre conoscere con esattezza il volume e la pressione d'un gas e si misura questa mediante un manometro ad aria libera (o idrostatico) a mercurio, sarebbe utile che il ramo del manometro che comunica direttamente col gas suddetto fosse capillare, perchè in tal caso si potrebbe determinare con maggior esattezza il volume di esso gas. Nei termometri ad aria, il vantaggio che ne risulterebbe, sarebbe ancor maggiore, perchè si potrebbe così render minima la quantità d'aria che si trova alla temperatura dell'ambiente, diversa da quella che di solito si vuol misurare, e che perciò richiede una correzione, e produce una complicazione non lieve della formula che dà la temperatura cercata.

È noto però che diminuendo il diametro del tubo del manometro, s'introduce nella misura della pressione un errore di capillarità tanto maggiore quanto minore è il diametro del tubo, e che per uno stesso tubo, è ben lungi da esser costante e noto.

Tuttavia anche quest'errore di capillarità si può facilmente evitare, qualora il ramo del manometro, che comunica col gas di cui si vuol misurare la pressione, termini superiormente in forma di cono, col vertice in alto e colle generatrici facenti un angolo di circa 45° coll'asse del cono, e che si faccia arrivare il livello del mercurio fino ad un punto qualsiasi del cono stesso; come di solito la pressione del gas si potrà equilibrare facendo variare l'altezza del mercurio nell'altro ramo.

L'angolo di raccordamento del mercurio col vetro essendo di circa 45° (nell'aria), ed essendo il vetro già inclinato di 45° colla verticale, la superficie del mercurio a contatto del vetro formerà un angolo di 90° colla verticale, e sarà quindi all'incirca piana e orizzontale in tutta la sua estensione. Ne risulta quindi anzitutto che la componente verticale della tensione superficiale del mercurio, ossia la depressione capillare, sarà nulla, e quindi saranno senza influenza le possibili variazioni della tensione superficiale, e ciò qualunque sia il diametro del tubo nel punto considerato; inoltre il volume dell'aria essendo limitato da una superficie piana, di piccola estensione, potrà essere conosciuto con molto maggior esattezza, che non nel caso solito in cui esso volume è limitato dalla superficie del mercurio estesa e soggetta a cambiar forma.

Importa tuttavia notare che le cause d'errore prodotte dalla tensione superficiale del mercurio non sono completamente eliminate, perchè rimangono le possibili variazioni dell'angolo di raccordamento del mercurio col vetro, le quali possono rendere la superficie del mercurio concava o convessa, ed anzi un semplice calcolo, che credo inutile riportare, dimostrerebbe che ammessa una determinata variazione dell'angolo di raccordamento, o della freccia del menisco, la variazione che ne risulta nella misura della pressione è un po' maggiore nel caso d'una superficie piana, che non nel caso d'una superficie avente un piccolo raggio di curvatura. Questa causa d'errore però se è reale, dipende molto dal modo col quale il mercurio perviene alla posizione d'equilibrio e si potrà evitare avendo cura di far giungere il mercurio ad essa posizione, con un movimento nello stesso senso, e con ugual velocità, o ripetendo parecchie volte la lettura della posizione del livello, dopo averlo ripetutamente spostato leggermente dalla posizione d'equilibrio.

Prima d'applicare questa disposizione ad apparecchi complicati, soggetti a cause d'errore di vario genere, credetti necessario assicurarmi che essa fosse sufficiente ad eliminare l'errore di capillarità, oppure verificare fino a che grado d'esattezza ciò si poteva ottenere. Costruii perciò varî tubi ad U molto corti, di cui un ramo era cilindrico di circa 2 cm. di diametro, e l'altro era cilindrico di 1 cm. di diametro alla parte inferiore, ma superiormente era assottigliato in modo da formare un cono colla generatrice a 45° dall'asse, e terminava poi con un tubo capillare. Per comodità di costruzione i due rami erano congiunti per mezzo d'un tubo di diametro minore e talvolta da un tubo di gomma. In questi tubi, che talvolta erano stati accuratamente lavati con acido nitrico ecc. e talora no, versai del mercurio più o meno completamente purificato, in modo che esso arrivasse fin verso la metà del tubo conico ed osservavo la la differenza di livello del mercurio nei due rami, e ripetevo molte volte tale determinazione dopo aver spostato i livelli in tutti i modi possibili, lasciando riprendere la posizione d'equilibrio in un senso, oppure nell'altro, lentamente, rapidamente, togliendo il mercurio dal tubo e riversandovi lo stesso mercurio

o altro mercurio, cercando di ottenere piuttosto le massime che le minime differenze. In tutti i casi la differenza di livello osservata fu molto piccola, e per uno stesso tubo e per una stessa quantità di mercurio (cioè allorquando il mercurio giungeva allo stesso punto del tubo conico) la differenza di livello osservata si mantenne quasi affatto costante, e le differenze del valor medio furono appena superiori agli errori di osservazione. Usando però tubi diversi o facendo giungere il mercurio a diverse altezze nel cono, le differenze di livello osservate nei due rami, sebbene piccole, furono sensibili, sia perchè i tubi costruiti imperfettamente da me, non erano regolarmente conici, sia perchè il vetro non uniforme produceva errori di rifrazione diversi.

Sebbene la costruzione di simili tubi sia facile, e sia facile quindi ad ognuno verificare fino a che grado l'eliminazione dell'errore di capillarità avviene, credo utile trascrivere qui una delle molte serie di esperienze. Il tubo conico non doveva essere sufficientemente conico. perchè la superficie del mercurio in esso appariva leggermente ma ben chiaramente convessa verso l'esterno. Misuravo le differenze di livello del mercurio nei due rami con un catetometro e con un forte ingrandimento, sollevando o abbassando il cannocchiale mediante la vite micrometrica. Il livello del mercurio nel tubo cilindrico era reso nettamente visibile, come di solito, con una cartina bianca e nera collocata dietro il tubo, in modo che la retta di separazione del bianco dal nero fosse un pochino inclinata sull'orizzonte e tagliasse la linea del mercurio; il livello nel tubo conico era reso visibile in un modo simile, ma collocando la cartina a tale altezza che il menisco leggermente curvo apparisse ben distinto; le letture sono espresse in duecentesimi di millimetro a partire dallo zero della vite che aveva una scala discendente. Leggevo succesivamente un livello, poi l'altro e poi il primo, dopo spostavo i livelli nei modi sopraindicati, e ripetevo le letture nello stesso ordine; le rette verticali separano le osservazioni fatte dopo spostati i livelli, le rette orizzontali quelle fatte in epoche diverse, in ispecie l'ultima linea si riferisce ad osservazioni fatte 15 giorni dopo le prime, nel qual intervallo il tubo col mercurio era rimasto esposto all'aria libera.

Tubo cilindrico	85 80	80 84	81 82	81 84	83 86
Id. conico . .	30	36	42	42	43
Tubo cilindrico	87 83	87 85	82 88	88 88	82 76
Id. conico . .	47	46	47	41	38
Tubo cilindrico	72 74	73 75	73 75	75 77	72 75
Id. conico . .	25	23	23	28	25
Tubo cilindrico	127	130	130	—	—
Id. conico . .	95 92	97 97	95 97	—	—

La differenza di livello secondo le prime due linee risulta di 0,22 mm., secondo la terza di 0,25 mm. e secondo l'ultima di 0,16 mm.; il diametro del tubo conico nel punto ove giungeva il mercurio era esternamente di 6 mm., quindi internamente doveva essere fra 4 e 5 mm. È da notare che sebbene la superficie del mercurio nel tubo conico fosse convessa e dovesse quindi subire una lieve depressione, tuttavia essa appariva più elevata della superficie nel tubo cilindrico, tanto osservando al cannocchiale che ad occhio nudo, per effetto della rifrazione.

Risulta da queste osservazioni, come da molte altre, che la differenza di livello apparente nei due rami è piccola e potrebbe facilmente esser resa nulla, ma, ciò che più importa, questa differenza è costante e le variazioni sono comprese nei limiti degli errori di osservazione per misure fatte ad intervalli di tempo non molto grandi; ed anche dopo due settimane la suddetta differenza aveva variato meno di 0,1 mm.

È utile che il tubo sia non troppo conico, in modo che la superficie del mercurio sia leggermente convessa, altrimenti cesserebbe dall'esser visibile, e sarebbe visibile solamente e non bene la linea di intersezione del vetro col mercurio, la quale obbedisce meno a piccole variazioni di pressione e dà risultati meno concordanti, che ho creduto inutile riferire. Ho cercato di togliere l'errore di rifrazione circondando il tubo conico con un tubo cilindrico pieno d'acqua o d'altro liquido più rifrangente ed osservando la linea d'intersezione suddetta, ma in complesso non ho trovato molto vantaggio con una simile disposizione. Ho cercato altresì di ottenere il tubo conico soffiando una bolla di 9 a 10 mm. di diametro in un tubo capillare a pareti spesse e comprimendo questa bolla nel senso del tubo, mentre il vetro era ancor molle, ma queste bolle mi è parso che offrissero al mercurio varie posizioni d'equilibrio, le quali possono indurre in errore, e ho trovato molto preferibile costruire i tubi conici scaldando nel mezzo e tutt'attorno un tubo, a pareti non troppo sottili, di circa 1 cm. di diametro, lasciando fondere e inspessire il vetro, e regolando poi la trazione alle due estremità, e interrompendola per lasciar ispessire il vetro, e se occorre comprimendo un poco il tubo nel senso della sua lunghezza in modo da ottenere l'angolo desiderato. Facilmente il tubo riesce poco conico; lo si riduce nel modo voluto staccando l'altra estremità, e scaldando il cono col dardo della fiamma, lasciando ispessire il vetro ed esercitando una lieve compressione.

Applicando la disposizione in discorso al termometro ad aria, il volume d'aria alla temperatura dell'ambiente riuscirà piccolo e meglio determinato; sarà quindi possibile, senza pregiudizio dell'esattezza, di usare bulbi molto piccoli, ciò che in taluni casi può riuscire di non poca utilità, e qualora si usino bulbi della grandezza solita, si potranno trascurare le variazioni di temperatura dell'ambiente e si potrà semplificare la formula che dà la temperatura. Difatti questa in tal caso diviene:

$$T = \frac{H - H_0}{\alpha H_0}\left[1 + \frac{H}{H_0}\left(\frac{3k}{\alpha} + \frac{v}{V}\frac{1}{1 + \alpha t}\right)\right]$$

essendo T la temperatura cercata in gradi centigradi, H_0 ed H le pressioni dell'aria del termometro a 0° e a T, $3k$ ed α i coefficienti di dilatazione del vetro e dell'aria, V e v le capacità a 0° del bulbo e della parte del tubo che trovasi alla temperatura dell'ambiente.

Il termine $v : V$ non può esser reso completamente nullo, ed inoltre ciò non semplificherebbe molto la formula; è invece utile rendere $v : V$ tale che sia

$$\frac{3k}{\alpha} + \frac{v}{V}\frac{1}{1+\alpha t} = \frac{1}{100}$$

ossia, siccome approssimativamente $3k/\alpha = 1/150$, è utile rendere $v/V = 1/300$. In tal caso chiamando θ il valore approssimato di T che s'avrebbe applicando la semplice formula di Gay-Lussac $\left(\text{ossia } \theta = \frac{H - H_0}{\alpha H_0}\right)$ si avrà:

$$T = \theta + \frac{1}{100}\frac{H}{H_0}\theta.$$

Ho applicato con risultati soddisfacenti il manometro sopra descritto a due forme di termometri ad aria, che credo non superfluo descrivere poichè

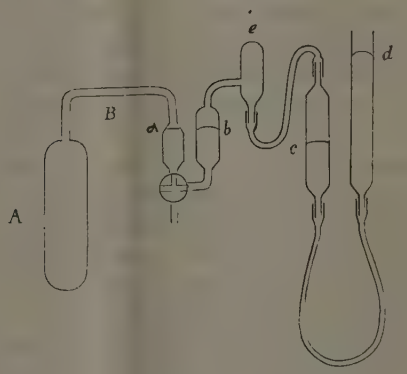


Fig. 1.

sono facili a costruire, differiscono un poco dalle forme solite e presentano qualche particolare che può essere utile.

Nella prima disposizione ho cercato di eliminare l'inconveniente dei vapori che facilmente si sviluppano dal tubo di gomma, e che in un tempo più o meno lungo rendono umida l'aria del bulbo. Essa consiste del bulbo A, del tubo capillare B di 0,1 mm. di diametro interno e circa 20 cm. di lunghezza e di un corto manometro a mercurio ab chiuso in fondo da un robinetto a tre vie e del quale il ramo a termina superiormente conico a 45° dall'asse. Il ramo b

poi comunica superiormente mediante un tubo di gomma con un altro manometro, *cd*. Volendo misurare con questa disposizione, non del tutto nuova, la temperatura del bulbo *A*, si solleva o abbassa il tubo *d* finchè il livello del mercurio in *a* arrivi alla punta o segno d'affioramento e si misura il dislivello nei manometri *ab* e *cd*. Si può però regolare la quantità di mercurio del manometro *ab* in modo che quando esso affiora in *a* il dislivello sia nullo, tuttavia ciò non è sempre del tutto esatto, perchè per una data quantità di mercurio il dislivello varia colla forma del menisco in *b*; avrei potuto costruire il ramo *b* del manometro simile a quello *a*, cioè conico superiormente e rendere così entrambi i menischi piani. Si può altresì evitare la doppia lettura (e doppia causa d'errore) del dislivello sopprimendo il tubo di vetro *c*, riempiendo interamente di mercurio il manometro unico avente i livelli in *a* e *d*; la bolla *e* dovrebbe servire per trattenere le bollicine d'aria possibilmente umide trascinate dal mercurio, ma l'esperienza mi dimostrò che essa è poco efficace e sarà utile invece servirsi del robinetto per interrompere la comunicazione fra bulbo e manometro quando il termometro non si adopera.

È utile, che come usano varî costruttori, il bulbo *A* termini inferiormente con un tubo capillare da chiudere alla lampada quando si costruisce il termometro; in tal modo non solo è facile lavare e asciugare il bulbo, ma si può verificare se il dislivello del mercurio nei rami *a b* quando entrambi comunicano coll'atmosfera è realmente nullo, e quando non lo fosse, tener nota del valore di esso; sebbene questo essendo di solito piccolo e non avendo influenza sulla differenza $H - H_0$ ma solo sul denominatore H, non produce, anche quando sia trascurato, un errore notevole.

Nell'altra disposizione che ho usato e che ho trovato comoda, il manometro col robinetto a tre vie funziona come una buona pompa a mercurio, per cui senza apparati accessorî, senza smontare il termometro nè toglierlo dal bagno, si può rapidamente farvi un ottimo vuoto, riempirlo di gas secco di cui si potrà determinare la pressione alla temperatura voluta e poscia a 0°. e si potrà altresì porre entrambi i rami del manometro in comunicazione coll'atmosfera e verificare il valore del dislivello prodotto dal tubo conico.

Questa disposizione consiste del bulbo *A* comunicante col tubo capillare *B*, che nella seconda piegatura ha un robinetto a tre vie *R*, di cui la via superiore comunica coll'atmosfera e l'inferiore col tubo del manometro. Questo tubo *C* può esser cilindrico, o avere la forma di palloncino di capacità uguale o non molto minore di quella del bulbo *A*, deve terminare superiormente in cono a 45° dall'asse, ed inferiormente deve terminare con un tubo ricurvo all'insù. Questo tubo poi presenta un rigonfiamento *D* che è chiuso superiormente da un robinetto *S*, e che ha saldato lateralmente un tubo in cui s'adatta il tubo di gomma che conduce all'altro ramo del manometro funzionante altresì da pallone mobile della pompa a mercurio.

Per fare il vuoto con questa pompa-manometro si procede come colle solite pompe a mercurio, cioè si stabilisce mediante il robinetto R la comunicazione C atmosfera e si solleva il tubo E scacciando così l'aria da C, si

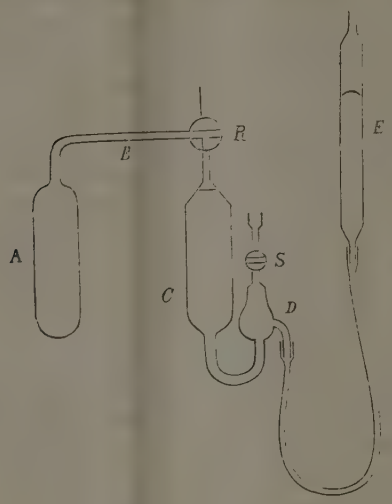


Fig 2.

chiude la comunicazione coll'atmosfera, si abbassa il tubo E in modo da formare il vuoto in C e si stabilisce la comunicazione CA e così di seguito colle avvertenze ovvie per evitare urti del mercurio, o che questo acquisti troppa velocità.

Due particolarità di questa pompa sono le seguenti. Occorre anzitutto scacciar l'aria dal rigonfiamento D facendo uso del robinetto S e bisogna aver cura di ripetere questa operazione ogni qualvolta l'aria che si sviluppa dal tubo di gomma e che si raduna in esso rigonfiamento impedisca il regolare andamento della pompa. Inoltre quando si volesse produrre in A il miglior vuoto possibile bisognerebbe, quando il tubo E è in basso e ripieno di mercurio, congiungerlo mediante un tubetto di gomma a pareti spesse colla via libera del robinetto R; in tal modo sollevando il tubo E vi si forma il vuoto, e così la minima quantità d'aria residua che si vuol scacciare dal tubo C viene spinta non nell'atmosfera ma nel vuoto suddetto. Esperienze numerose, fatte con altre pompe di questo sistema, mi hanno dimostrato che il vuoto che si ottiene in A è sufficiente per la produzione dei raggi Röntgen; e la rapidità colla quale si ottiene questo vuoto è molto vicina a quella teorica basata sulla legge di Boyle (purchè il tubo A non sia bagnato), vale a dire che essendo le capacità dei tubi A e C ugnali fra loro, p. es. di 30 cm³, dopo dieci colpi di pompa si ha una pressione inferiore ad un 1 mm. di mercurio

e 10 altri in condizioni buone sono sufficienti ad ottenere la rarefazione dei raggi Röntgen.

Fatto il vuoto nel bulbo e riempitolo di gas secco, si procede nel modo solito per misurare la temperatura.

Credo inutile riferire i risultati delle determinazioni fatte con questi apparecchi, le quali essendo state fatte a solo scopo di prova, con apparecchi provvisori, non darebbero un' idea adeguata dell' utilità degli stessi. Il grado d' esattezza che si ottiene colla modificazione essenziale è dimostrato dalla tabella sopra riportata, facile del resto a verificare.

Un altro caso in cui sarebbe utile la disposizione per eliminare gli errori derivanti dalla convessità del menisco, sarebbe quello della misura delle deviazioni di un gas dalla legge di Boyle; ho costruito un apparecchio che raddoppia esattamente ed automaticamente la pressione, ma non ho ancora fatto esperienze col medesimo. Un altro caso sarebbe quello del barometro sensibile da me descritto, ma anche con questo non potei ancora eseguire esperienze.

Fisica. — *Sulla conducibilità termica del ghiaccio secondo differenti direzioni.* Nota di PAOLO STRANEO, presentata dal Corrispondente FAVERO (1).

Spesso il ghiaccio non è completamente amorfo, ma, come osservai nella prima parte delle mie ricerche sulla sua conducibilità termica, esistono specie di ghiaccio che presentano, secondo la direzione verticale, proprietà differenti che secondo le direzioni orizzontali, riferendoci come precedentemente alla posizione dell' acqua mentre si congelava. Lo scopo di questa seconda ricerca è di determinare se i coefficienti di conducibilità termica, secondo le dette direzioni, differiscano fra di loro.

Si tagliarono quindi da grandi lamine di ghiaccio piccoli cilindri, aventi gli assi alcuni in direzione verticale, altri in direzione orizzontale. Ognuno di questi cilindri veniva posto in un apparecchio semplicissimo, che permetteva di mantenere la base inferiore e l' aria che avvolgeva la superficie cilindrica ad una temperatura costante, che si assumeva come zero e la base superiore ad una temperatura C, di alcuni gradi inferiore allo zero. Come nell' esperienza precedente, si fece uso di grandi quantità di petrolio per mantenere costanti le temperature delle superfici. Quando ogni punto del cilindro aveva raggiunto uno stato termico stazionario, si portava repentinamente la temperatura della base superiore a zero e si misuravano le variazioni della temperatura in un punto interno opportunamente scelto. Dal decremento logaritmico di queste si poterono dedurre i coefficienti desiderati.

Consideriamo primieramente un cilindro tagliato coll' asse verticale. Siano a l' altezza ed R il raggio del cilindro; k_1 e k_2 i coefficienti di conducibilità

(1) V. pag. 262.

termica del ghiaccio parallelamente e perpendicolarmente all' asse del cilindro, ed h il coefficiente di conducibilità esterna fra la superficie cilindrica e l' aria. Stabilendo il sistema di coordinate cilindriche x, r, φ in modo che l' asse delle x coincida coll' asse del cilindro ed il piano $x = 0$ colla base inferiore, l' equazione differenziale dello stato stazionario della temperatura U sarà:

$$0 = k_1 \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + k_2 \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial U}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 U}{\partial \varphi^2} \right).$$

Considerando che lo stato della temperatura dovrà essere indipendente dall' angolo φ, l' equazione della temperatura si ridurrà alla seguente più semplice:

$$0 = k_1 \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + k_2 \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial U}{\partial r} \right). \tag{1}$$

Si avranno relativamente alle basi le seguenti condizioni:

(2) per $x = 0$ sarà $U = 0$ per tutti gli r

(3) per $x = a$ sarà $U = C$ per tutti gli r.

Relativamente alla superficie cilindrica si avrà poi:

$$- k_2 \left(\frac{\partial U}{\partial r} \right)_{r=R} = h (U)_{r=R}. \tag{4}$$

Posiamo con Euler $U = X . R$, intendendo per X una funzione della sola variabile x e per R una della sola variabile r. Si avrà separando le variabili:

$$k_1 \frac{1}{X} \frac{d^2 X}{dx^2} = - k_2 \frac{1}{R} \left(\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dR}{dr} \right).$$

Perchè questa equazione sia verificata è necessario e sufficiente che i due termini che la compongono siano identicamente uguali ad una stessa costante arbitraria, che assumeremo positiva ed indicheremo con α^2, escludendo però il valore zero, che condurrebbe ad una soluzione fisicamente assurda. Si hanno allora per determinare le funzioni X ed R le due equazioni differenziali note:

$$0 = \frac{d^2 X}{dx^2} - \frac{\alpha^2}{k_1} X \quad ; \quad 0 = \frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dR}{dr} + \frac{\alpha^2}{k_2} R.$$

La soluzione della prima è: $X = A . e^{+\frac{\alpha}{\sqrt{k_1}} x} + B . e^{-\frac{\alpha}{\sqrt{k_1}} x}$, essendo A e B costanti arbitrarie; quella della seconda è $M . I_0 \left(\frac{\alpha . r}{\sqrt{k_2}} \right) + N Y_0 \left(\frac{\alpha . r}{\sqrt{k_2}} \right)$, in cui M ed N indicano costanti arbitrarie ed $I_0 \left(\frac{\alpha r}{\sqrt{k_2}} \right)$ e $Y_0 \left(\frac{\alpha r}{\sqrt{k_2}} \right)$ ri-

spettivamente le funzioni cilindriche di primo e secondo genere, di modulo zero e di argomento $\frac{\alpha r}{\sqrt{k_2}}$. Perchè la soluzione resti finita per $r = 0$ bisogna che N sia nullo. La temperatura U dovrà quindi avere la forma

$$U = \left(A\, e^{+\frac{\alpha}{\sqrt{k_1}}x} + B\, e^{-\frac{\alpha}{\sqrt{k_1}}x}\right) I_0\left(\frac{\alpha r}{\sqrt{k_2}}\right).$$

La condizione (4) esige che sia

$$-\left[\frac{d\, I_0\left(\frac{\alpha r}{\sqrt{k_2}}\right)}{dr}\right]_{r=R} = \frac{h}{k_2}\left[I_0\left(\frac{\alpha r}{\sqrt{k_2}}\right)\right]_{r=R}$$

ed applicando l'identità: $\frac{d\, I_0(qr)}{dr} = -q\, I_1(qr)$, ove $I_1(qr)$ indica la funzione cilindrica di primo genere, di modulo 1 e di argomento qr, si avrà:

$$\frac{\alpha}{\sqrt{k_2}} I_1\left(\frac{\alpha R}{\sqrt{k_2}}\right) = \frac{h}{k_2} I_0\left(\frac{\alpha R}{\sqrt{k_2}}\right).$$

Quest'equazione determina α; essa possiede un'infinità di radici che si trovano facilmente servendosi delle tavole di Messel (1). Sostituiamo a k_2 il suo valore approssimato 0,31, ad h il valore pure approssimato 0,01, che vale per tutte le sostanze solide in contatto coll'aria; essendo $R = 2$ cm. si troveranno facilmente le seguenti radici:

$$\alpha_1 = 0{,}102\ ,\ \alpha_2 = 1{,}07\ ,\ \alpha_3 = 1{,}95 \text{ ecc.}$$

L'espressione della temperatura assumerà quindi la forma:

$$U = \left(A_1 e^{+\frac{\alpha_1}{\sqrt{k_1}}x} + B_1 e^{-\frac{\alpha_1}{\sqrt{k_1}}x}\right) I_0\left(\frac{\alpha_1 r}{\sqrt{k_2}}\right) + \left(A_2 e^{+\frac{\alpha_2}{\sqrt{k_1}}x} + B_2 e^{-\frac{\alpha_2}{\sqrt{k_1}}x}\right) I_0\left(\frac{\alpha_2 r}{\sqrt{k_2}}\right) + \cdots$$

Le condizioni (2) e (3) determinano le costanti A e B.

La (2) esige che sia: $A_1 = -B_1$, $A_2 = -B_2$ ecc.

La condizione (3) prenderà allora la forma:

$$(3^{bis})\quad C = A_1\, 2\, \mathrm{sen}_{ip}\left(\frac{\alpha_1}{\sqrt{k_1}}a\right) I_0\left(\frac{\alpha_1 r}{\sqrt{k_2}}\right) + A_2\, 2\, \mathrm{sen}_{ip}\left(\frac{\alpha_2}{\sqrt{k_1}}a\right) I_0\left(\frac{\alpha_2 r}{\sqrt{k_2}}\right) + \cdots$$

Per determinare una costante a_n di ordine qualunque si moltiplica ogni termine dell'equazione (3^{bis}) per $r\, I_0\left(\frac{\alpha_n r}{\sqrt{k_2}}\right) dr$ e si integrano tra i limiti o

(1) Abhandl. der Königl. Preuss. Akademie der Wissensch. zu Berlin, 1888.

ed R. Applicando i seguenti teoremi relativi alle funzioni cilindriche [1]

$$\int_0^c \mathrm{I}_0(nr)\,\mathrm{I}_0(mr)\,.\,r\,.\,dr = 0 \qquad \text{se } m \neq n$$

$$\text{»} \qquad = \frac{c^2}{n}\left[\left(\mathrm{I}_0(nc)\right)^2 + \left(\mathrm{I}_1(nc)\right)^2\right] \text{ se } m = n$$

$$\int_0^c \mathrm{I}_0(nr)\,r\,dr \qquad = \frac{c}{n}\,\mathrm{I}_1(na)\,,$$

si deduce:

$$\mathrm{A}_n = \mathrm{C}\,\frac{\sqrt{k_2}}{\alpha_n\,\mathrm{R}\,\mathrm{sen}_{ip}\left(\frac{\alpha_n}{\sqrt{k_1}}a\right)}\;\frac{\mathrm{I}_1\left(\frac{\alpha_n \mathrm{R}}{\sqrt{k_2}}\right)}{\left[\mathrm{I}_0\left(\frac{\alpha_n \mathrm{R}}{\sqrt{k_2}}\right)\right]^2 + \left[\mathrm{I}_i\left(\frac{\alpha_n \mathrm{R}}{\sqrt{k_2}}\right)\right]^2}\,.$$

Così lo stato stazionario della temperatura è completamente determinato. Ora bisogna dedurre l'espressione dello stato variabile della temperatura u, cominciando a misurare il tempo t dall'istante in cui anche la base superiore del cilindro è stata portata alla temperatura zero.

Usando le stesse notazioni della teoria precedente ed indicando con c e ϱ il calore specifico e la densità del ghiaccio, l'equazione differenziale del movimento del calore sarà:

$$c\varrho\,\frac{\partial u}{\partial t} = k_1\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + k_2\left(\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\,\frac{\partial u}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\,\frac{\partial^2 u}{\partial \varphi^2}\right).$$

Siccome la soluzione non deve dipendere dall'angolo φ, l'equazione si ridurrà alla seguente più semplice:

$$(1') \qquad c\,.\,\varrho\,.\,\frac{\partial u}{\partial t} = k_1\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + k_2\left(\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\,\frac{\partial u}{\partial r}\right).$$

Posando $u = \mathrm{T}\,.\,\mathrm{X}\,.\,\mathrm{R}$, ove T è una funzione del solo tempo t, X della sola coordinata x ed R della sola coordinata r e disegnando con p^2 e q^2 due costanti arbitrarie positive, è possibile di separare le variabili e quindi, analogamente al caso precedente, di decomporre l'equazione (1') nelle tre seguenti:

$$(\mathrm{I}) \qquad c\,.\,\varrho\,\frac{d\mathrm{T}}{dt} + (p^2 + q^2)\,\mathrm{T} = 0 \qquad (\mathrm{II}) \qquad k_1\,\frac{d^2\mathrm{X}}{dx^2} + p^2\,\mathrm{X} = 0$$

$$(\mathrm{III}) \qquad \frac{d^2\mathrm{R}}{dr^2} + \frac{1}{r}\,\frac{d\mathrm{R}}{dr} + \frac{q^2}{k_2}\,\mathrm{R} = 0\,.$$

L'integrale della prima è $\mathrm{T} = \mathrm{C}\,e^{-(p^2+q^2)\frac{1}{\rho c}t}$; quello della seconda è: $\mathrm{X} = \mathrm{A}\,\mathrm{sen}\left(\frac{p}{\sqrt{k_1}}x\right) + \mathrm{B}\cos\left(\frac{p}{\sqrt{k_1}}x\right)$ e finalmente quello della terza è:

[1] Carl Neumann, *Theorie der Bessel'schen Functionen.*

$R = M I_0\left(\frac{qr}{\sqrt{k_2}}\right) + N Y_0\left(\frac{qr}{\sqrt{k_2}}\right)$, dove A, B, C, M ed N sono costanti arbitrarie. Perchè l'espressione della temperatura sia finita per $r = 0$, è necessario che N sia identicamente uguale a zero.

La soluzione della (1′) sarà dunque un'espressione della forma:

$$u = \left\{ A \operatorname{sen}\left(\frac{p}{\sqrt{k_1}} x\right) + B \cos\left(\frac{p}{\sqrt{k_1}} x\right) \right\} e^{-(p^2+q^2)\frac{1}{c\rho} t} I_0\left(\frac{qr}{\sqrt{k_2}}\right).$$

Le condizioni cui deve soddisfare la soluzione servono a determinare le costanti arbitrarie A, B, p, q. Sappiamo infatti che:

(2′) per $x = 0$ deve essere $u = 0$ per tutti i valori di r e di t;

(3′) per $x = a$ deve essere $u = 0$ per tutti i valori di r e di t;

(4′) per $r = R$ deve essere $-k_2\left(\frac{\partial u}{\partial r}\right)_{r=R} = h(u)_{r=R}$ per tutti i valori di x e di t;

(5′) per $t = 0$ deve essere $u =$ allo stato stazionario U.

La condizione (2′) esige che B sia uguale a zero.

Un'infinità di valori di p soddisfano la condizione (3′); essi sono compresi nell'espressione generale $p_n = \frac{n\pi\sqrt{k_1}}{a}$, in cui n significa un numero intiero arbitrario compreso fra 1 ed ∞.

La condizione (4′) serve per determinare le costanti q. È facile vedere che i valori che se ne deducono sono identici ad α_1, α_2, α_3 ecc., che figurano nell'espressione dello stato stazionario.

La temperatura variabile u avrà dunque la forma:

$$u = \left[A_{11} \operatorname{sen}\left(\frac{\pi}{a} x\right) e^{-\left(\frac{\pi}{a}\right)^2 \frac{k_1}{c\rho} t} + A_{12} \operatorname{sen}\left(\frac{2\pi}{a} x\right) e^{-\left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 \frac{k_1}{c\rho} t} + \cdots \right] I_0\left(\frac{\alpha_1 r}{\sqrt{k_2}}\right) e^{-\alpha_1^2 \frac{1}{c\rho} t}$$

(6)

$$+ \left[A_{21} \operatorname{sen}\left(\frac{\pi}{a} x\right) e^{-\left(\frac{\pi}{a}\right)^2 \frac{k_1}{c\rho} t} + A_{22} \operatorname{sen}\left(\frac{2\pi}{a} x\right) e^{-\left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 \frac{k_1}{c\rho} t} + \cdots \right] I_0\left(\frac{\alpha_2 r}{\sqrt{k_2}}\right) e^{-\alpha_2^2 \frac{1}{c\rho} t}$$

$$+ \quad .$$

Finalmente le costanti A si determinano servendosi della condizione (5′). Facciamo nella (6) $t = 0$; l'espressione che ne risulterà dovrà essere identica a quella precedentemente dedotta per lo stato stazionario U. Si avrà quindi:

$$U \equiv \left[A_{11} \operatorname{sen}\left(\frac{\pi}{a} x\right) + A_{12} \operatorname{sen}\left(\frac{2\pi}{a} x\right) + \cdots \right] I_0 \frac{\alpha_1 r}{\sqrt{k_2}}$$

$$+ \left[A_{21} \operatorname{sen}\left(\frac{\pi}{a} x\right) + A_{22} \operatorname{sen}\left(\frac{2\pi}{a} x\right) + \cdots \right] I_0 \frac{\alpha_2 r}{\sqrt{k_2}}$$

$$+ \quad .$$

Identificando i coefficienti delle funzioni cilindriche di uguali argomenti, si avrà:

$$C\frac{2\sqrt{k_2}}{\alpha_1 R}\cdot\frac{\operatorname{sen} ip\left(\frac{\alpha_1}{\sqrt{k_1}}x\right)}{\operatorname{sen} ip\left(\frac{\alpha_1}{\sqrt{k_1}}a\right)}\cdot\frac{I_1\left(\frac{\alpha_1 R}{\sqrt{k_2}}\right)}{\left[I_0\left(\frac{\alpha_1 R}{\sqrt{k_2}}\right)\right]^2+\left[I_1\left(\frac{\alpha_1 R}{\sqrt{k_2}}\right)\right]^2}=$$

$$=A_{11}\operatorname{sen}\left(\frac{\pi}{a}x\right)+A_{12}\operatorname{sen}\left(\frac{2\pi}{a}x\right)+\cdots$$

$$C\frac{2\sqrt{k_2}}{\alpha_2 R}\cdot\frac{\operatorname{sen} ip\left(\frac{\alpha_2}{\sqrt{k_1}}x\right)}{\operatorname{sen} ip\left(\frac{\alpha_2}{\sqrt{k_2}}a\right)}\cdot\frac{I_1\left(\frac{\alpha_2 R}{\sqrt{k_2}}\right)}{\left[I_0\left(\frac{\alpha_2 R}{\sqrt{k_2}}\right)\right]^2+\left[I_1\left(\frac{\alpha_2 R}{\sqrt{k_2}}\right)\right]^2}=$$

$$=A_{21}\operatorname{sen}\left(\frac{\pi}{a}x\right)+A_{22}\operatorname{sen}\left(\frac{2\pi}{a}x\right)+\cdots$$

. . . . . .

. . . . . .

Moltiplicando per $\operatorname{sen}\frac{n\pi}{x}\,x\,dx$ ed integrando fra o ed a si avrà per una costante d'ordine in la seguente espressione:

$$A_{in}=C\frac{4\pi n\sqrt{k_2}}{\alpha_i a^2 R}\cdot\frac{1}{\frac{\alpha_i^2}{k_1}+\frac{\pi^2 n^2}{c^2}}\cdot\frac{I_1\frac{\alpha_i R}{\sqrt{k_2}}}{\left[I_0\left(\frac{\alpha_i R}{\sqrt{k_2}}\right)\right]^2+\left[I_1\left(\frac{\alpha_i R}{\sqrt{k_2}}\right)\right]^2}.$$

Anche lo stato variabile della temperatura è quindi completamente determinato.

L'espressione (6) in pratica si può molto semplificare. Infatti gli esponenti negativi di e crescono rapidamente in direzione sia orizzontale che verticale; il valore della funzione $I_0(mr)$ diminuisce rapidamente col crescere dell'argomento; basterà quindi che sia trascorso un tempo assai breve dal principio dell'esperienza, perchè la funzione u sia espressa con sufficiente esattezza dai due primi termini delle due prime serie orizzontali. Se inoltre noi misureremo la temperatura in un punto le cui coordinate siano $x=\frac{a}{2}$, $r=1{,}26$ cm., si raggiungerà una semplificazione ancor più grande. Infatti, in conseguenza di questo valore di r e del valore precedentemente stabilito di α_2, l'argomento $\frac{\alpha_2 r}{\sqrt{k_2}}$ della funzione cilindrica della seconda serie orizzontale prende il valore 2,40, per il quale la funzione cilindrica di modulo o si annulla. Siccome poi per il valore $x=\frac{a}{2}$ si annullano i secondi termini

di tutte le serie orizzontali, l'espressione della temperatura nel punto scelto del cilindro assumerà dopo un certo tempo dal principio dell'esperienza la forma semplice:

$$u = A_{11} \operatorname{sen}\left(\frac{\pi}{a} x\right) e^{-\left\{\left(\frac{\pi}{a}\right)^2 \frac{k_1}{c.\varrho} + \frac{\alpha_1^2}{c\varrho}\right\} t} I_0\left(\frac{\alpha_1 r}{\sqrt{k_2}}\right).$$

Formando come d'ordinario il decremento logaritmico:

$$\log_{nat} \frac{u_n}{u_{n+\varepsilon}} = \left(\frac{\pi^2}{a^2} \frac{k_1}{c.\varrho} + \frac{\alpha_1^2}{c\varrho}\right) \varepsilon \Delta t,$$

si vede immediatamente la possibilità di dedurre dall'esperienza il coefficiente k_1.

L'uso del valore approssimato di k_2 per dedurre la costante α_1, che figura elevata in quadrato nel decremento logaritmico, non può produrre fisicamente un errore sensibile, essendo il termine $\frac{\alpha_1^2}{c\varrho}$, che dipende dal valore di k_2, solo la ventesima parte circa della somma $\frac{\pi^2}{a^2} \frac{k_1}{c.\varrho} + \frac{\alpha_1^2}{c.\varrho}$, cui è proporzionale il decremento logaritmico.

Per analoga ragione non sviluppai la teoria per i cilindri coll'asse perpendicolare a quello dei precedenti, perchè non essendo più la soluzione indipendente dall'angolo φ, le formole sarebbero state assai più complesse, senza apportare fisicamente maggiore esattezza. Feci invece uso della formola precedente, sostituendo solo k_2 a k_1. Studiai specialmente le due specie di ghiaccio descritte nella prima parte delle mie misure, cioè un ghiaccio perfettamente omogeneo ed amorfo ed un ghiaccio pure omogeneo, ma più facilmente fendibile secondo la direzione verticale.

I risultati sono contenuti nella seguente tabella:

	Ghiaccio della prima specie Omogeneo ed amorfo		Ghiaccio della seconda specie Omogeneo ma non amorfo	
Asse del cilindro nella direzione	verticale	orizzontale	verticale	orizzontale
Altezza in cm.	5,080	5,270	4,870	4,999
Decremento logaritmico — 1ª serie di osservazioni	0,12206	0,11343	0,13851	0,12190
Decremento logaritmico — 2ª » »	0,12205	0,11332	0,13820	0,12132
Decremento logaritmico — 3ª » »	0,12186	0,11324	0,13902	0,12092
Decremento logaritmico — Media	0,12199	0,11334	0,13858	0,12138
Coefficiente	$k_1 = 0{,}312$	$k_2 = 0{,}308$	$k_1 = 0{,}328$	$k_2 = 0{,}301$

Una seconda serie di misure su due cilindri di ghiaccio della seconda specie condusse ai seguenti risultati: $k_1 = 0{,}325$ $k_2 = 0{,}308$.

Come risultato di questo studio si può enunciare:

1° che solo il ghiaccio non completamente amorfo presenta qualche piccola differenza del potere conduttore termico a seconda della direzione.

2° che il valore del coefficiente di conducibilità termica per il ghiaccio amorfo, trovato uguale a circa 0,31 col metodo esposto nella prima parte delle mie ricerche, è pienamente confermato.

Chimica. — *Due nuovi derivati del Guaiacol.* Nota di S. DI BOSCOGRANDE, presentata dal Socio PATERNÒ (1).

Composto coll' acido picrico. Sopra gr. 5 di guaiacol sciolto in alcool si fece agire in quantità equimolecolare l' acido picrico. Il liquido si colorò intensamente in rosso ranciato e fu tenuto all' ebollizione per circa due ore. Indi svaporato a b. m. si cominciarono a separare degli aghetti di colore rosso ranciato. Questi sono solubilissimi in tutti i solventi ordinarî ed anche nell' acqua, dalla quale cristallizzano in minutissimi aghetti splendenti, di colore rosso ranciato; fondono a 80°.

Una determinazione di azoto ha dato i seguenti risultati:

gr. 0,2200 di sostanza fornirono cc. 24,2 di azoto misurati alla temperatura di 27° ed alla pressione di 756 mm.: cioè per cento

Azoto	12,07

Per il *picrato di guaiacol* $C_6H_4 . OCH_3 . OH . C_6H_2(NO)_3OH$ si calcola per cento

Azoto	11,90

Questo picrato si decompone lentamente alla luce diffusa, perdendo il colore rosso ranciato per diventare giallo, aumentando man mano il suo punto di fusione.

Se alla soluzione in benzina di questo picrato si aggiunge dell' etere di petrolio, precipita una sostanza gialla che, cristallizzata dall' alcool, fonde a 121°.

All' analisi diede i seguenti risultati:

gr. 0,2506 di sostanza fornirono cc. 40,5 di azoto misurati alla temperatura di 25° ed alla pressione di 761 mm. Cioè per cento

Azoto	18,05

(1) Lavoro eseguito nell' Istituto Chimico della R. Università di Roma. Presentato nella seduta del 7 novembre 1897.

mentre per l'acido picrico si calcola per cento

Azoto 18,26.

Derivato benzilato. Gr. 50 di guaiacol furono messi a reagire con gr. 50 di cloruro di benzile ed un poco di tornitura di zinco (1). Riscaldando leggermente si manifesta subito forte sviluppo di HCl, ed il liquido diventa di colore molto scuro e molto denso. Il prodotto così ottenuto da varie preparazioni, decantato dalla tornitura di zinco, fu distillato in corrente di anidride carbonica fino alla temperatura di 210° per separare il guaiacol ed il cloruro di benzile inalterati. Quindi il rimanente fu distillato nel vuoto raccogliendo assieme tutto quello che distillava fino a 300°. Fino a quel grado il termometro non accennò mai a fermarsi.

Questa porzione fu ridistillata in corrente di vapor d'acqua; sul principio passa insieme al vapor d'acqua piccola quantità di un olio incoloro; dopo, quando il vapor d'acqua non trasporta più nulla, la porzione rimasta nel pallone fu estratta con etere. Scacciato il solvente rimase un residuo liquido denso, poco colorato, che fu prima disseccato completamente nel vuoto in presenza di acido solforico, e finalmente venne rettificato per distillazione a bassa pressione. Passa allora quasi tutto fra 269°-270° alla pressione di 436 mm.

Questa porzione è leggermente colorata in giallo chiaro ed offre una bella fluorescenza.

Il suo peso specifico fu trovato di 1,1380 a 13° rispetto all'acqua alla stessa temperatura.

All'analisi ha dato i seguenti risultati:

gr. 0,2523 di sostanza fornirono gr. 0,7293 di CO_2 e gr. 0,1501 di H_2O; cioè per cento

Carbonio	78,39
Idrogeno	6,57

Quest'analisi prova che si tratta di guaiacol benzilato

$$C_6H_3OCH_3OHC_6H_5CH_2$$

per il quale si calcola per cento:

Carbonio	78,50
Idrogeno	6,54.

(1) Paternò e Mazzara, Gazz. chim. it. 1878, vol. VIII, p. 303.

P. B.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 5 dicembre 1897.

Presidenza del Socio anziano A. Betocchi.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Astronomia. — *Sulle Leonidi osservate nel mese di Novembre 1897.* Nota del Socio P. Tacchini.

In questo anno le osservazioni delle *Leonidi* erano state particolarmente raccomandate, perchè questo sciame di meteore, che ha un periodo di circa 33 anni, sarà incontrato dalla terra nella parte più densa nel 1899, nel quale anno si ripeterà molto probabilmente il grandioso spettacolo di stelle filanti osservato nel 1866. Perciò le osservazioni fatte qualche anno prima e dopo l' epoca del nuovo maximum hanno un' importanza speciale, perchè anche nei due anni precedenti e seguenti le pioggie meteoriche, del 1833 e 1866 si osservò intorno al 14 Novembre un gran numero di stelle filanti appartenenti allo sciame delle *Leonidi*. Qui la stagione è stata sfavorevole, come quasi in tutta Europa e solo nel mattino del 15 Novembre dalle 2^h alle 5^h ho potuto osservare un cielo a intervalli sereno e limpido; però in questo intervallo non mi fu dato, che di vedere sole tre *Leonidi*; la stessa mancanza di flusso meteorico fu pure accertata dal prof. Millosevich in ore precedenti alle mie. Le osservazioni fatte a Parigi o in altri Osservatorî di Europa e di America hanno confermato la grande scarsità delle *Leonidi* nel 1897. Anche per la corrente di Andromeda i nostri risultati sono negativi; per questa corrente si attende un maximum nell' anno prossimo.

Astronomia. — *Sulla distribuzione in latitudine dei fenomeni solari osservati al R. Osservatorio del Collegio Romano durante il 2° e 3° trimestre del 1897.* Nota del Socio P. Tacchini.

Ho l'onore di presentare all'Accademia i risultati riguardanti la distribuzione in latitudine dei fenomeni solari nel 2° e 3° trimestre del corrente anno. Per il 2° trimestre utilizzai le latitudini da me determinate per 269 protuberanze, 127 gruppi di facole e 34 di macchie; pel 3° trimestre le latitudini di 319 protuberanze, 160 gruppi di facole e 43 di macchie, e la frequenza nelle diverse zone risultò come segue:

1897	Protuberanze				Facole				Macchie			
Latitudine	2° trimestre		3° trimestre		2° trimestre		3° trimestre		2° trimestre		3° trimestre	
90° + 80°	0,000		0,003									
80 + 70	0,003		0,006									
70 + 60	0,003		0,000									
60 + 50	0,087		0,086		0,004							
50 + 40	0,083	0,545	0,089	0,390	0,000		0,007					
40 + 30	0,056		0,027		0,021	0,410	0,036					
30 + 20	0,125		0,068		0,057		0,080	0,396				
20 + 10	0,118		0,057		0,119		0,135		0,000	0,351	0,104	0,271
10 . 0	0,070		0,054		0,209		0,138		0,351		0,167	
0 — 10	0,098		0,140		0,246		0,215		0,433	0,649	0,375	0,729
10 — 20	0,090		0,128		0,193		0,236		0,216		0,354	
20 — 30	0,101		0,116		0,098	0,590	0,109	0,604				
30 — 40	0,049		0,030		0,024		0,029					
40 — 50	0,066	0,455	0,092	0,610	0,021		0,015					
50 — 60	0,031		0,083		0,008							
60 — 70	0,007		0,012									
70 — 80	0,003		0,006									
80 — 90	0,010		0,003									

Come nel primo trimestre dell'anno, nel 2° e 3° trimestre tanto le facole che le macchie furono sempre molto più frequenti al sud dell'equatore solare. In questi due trimestri i gruppi delle macchie furono contenuti in una zona equatoriale più ristretta, cioè dall'equatore a ± 20°, mentre le facole si estendono a ± 60°. Le protuberanze figurano in tutte le zone, ma la loro frequenza maggiore al sud nel 1° trimestre, si fece un poco maggiore al nord nel 2°, poi cresce di nuovo al sud nel 3°; così che la loro distribuzione in latitudine e frequenza negli emisferi solari non si accorda sempre

cogli altri fenomeni. Nel 2° trimestre non si osservarono eruzioni e nel 3° una sola fu veduta in Agosto il giorno 2 sul bordo orientale alla latitudine — 7°,5 ed un' altra il giorno 2 Settembre sullo stesso bordo a — 8° di latitudine; anche questi dati confermano la maggiore attività solare nell' emisfero sud nel corrente anno.

Matematica. — *Una applicazione notevole della teoria dei residui nelle funzioni di variabili complesse.* Memoria del Socio U. Dini.

Questo lavoro sarà pubblicato nei volumi delle Memorie.

Astronomia. — *Osservazioni degli ultimi pianetini scoperti fra Marte e Giove.* Nota del Corrispondente E. Millosevich.

I pianetini fra Marte e Giove, scoperti fino alla fine di novembre u. s. sono 442; di questi, 425 sono rappresentati da un' orbita ellittica ed hanno assunto numero d' ordine; 12 non poterono essere catalogati che con un' orbita circolare per mancanza di tre osservazioni convenientemente spaziate; gli ultimi cinque sono in corso di calcoli o di osservazioni; essi sono

1897 DG, DH, DJ, DK e DL

scoperti tutti da Charlois, meno DK, trovato a Monaco da Villiger.

Come è noto (vedi Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, seduta del 7 gennaio 1894) dal (323) Brucia (20 dic. 1891) le scoperte vennero presso che tutte fatte col metodo fotografico, meno 8, che si scoprirono col metodo ordinario, cioè coll' osservazione diretta. La fotografia adunque, applicata in tre osservatorî, ma in tempi diversi, fornì 112 pianetini dal 20 dicembre 1891 al 23 novembre 1897, cioè circa 19 pianetini all' anno, molto meno di quello che si credeva; locchè fa pensare al prossimo esaurimento di scoperte, finchè si tratti di astri fra 12,5 e 13ma grandezza.

Do qui le osservazioni che io feci, all' equatoriale di 25 cm. di apertura dell' Osservatorio del Collegio Romano, di quattro dei cinque ultimi scoperti.

Pianeta 1897 DJ Gr. 12.6.

1897 settembre 6, $12^h22^m34^s$ R. C. Romano.
α apparente $22^h19^m0^s.99$ (9.168)
δ apparente $-4°51'15''.9$ (0.806).

Pianeta 1897 DH Gr. 12.0

1897 settembre 22, $12^h45^m23^s$ R. C. R.
α apparente $22^h13^m26^s.22$ (9.456)
δ apparente $+5°30'24''.9$ (0.730).
1897 settembre 24, $12^h3^m15^s$ R, C. R.
α apparente $22^h12^m4^s.92$ (9.361)
δ apparente $+5°25'22''.1$ (0.726).

Pianeta 1897 DK Gr. 12.6

1897 novembre 22, $8^h54^m38^s$ R. C. R.
α apparente pianeta $4^h23^m19^s.54$ (9.595^n)
δ apparente pianeta $+30°57'52''.1$ (0.457).
1897 novembre 23, $6^h14^m43^s$ R. C. R.
α apparente pianeta $4^h22^m15^s.48$ (9.710^n)
δ apparente pianeta $+30°58'58''.0$ (0.697).

Due nuove posizioni fatte il 26 e il 27 novembre, sono riferite ad una stella, di cui non si conosce che la posizione approssimata, e il cui luogo esatto verrà fatto al cerchio meridiano Salmoiraghi.

Pianeta 1897 DL Gr. 11.7

1897 novembre 27, $9^h56^m44^s$ R. C. R.
α apparente pianeta $3^h16^m29^s.64$ (9.004^n)
δ apparente pianeta $+13°17'20''.6$ (0.628).
1897 novembre 30, $6^h18^m41^s$ R. C. R.
α apparente pianeta $3^h14^m22^s.96$ (9.608^n)
δ apparente pianeta $+12°57'34''6$ (0.706).

Di questi cinque ultimi pianeti, DJ è certamente nuovo, secondo i calcoli di Coniel. Tentai un' orbita circolare per il pianeta DK, ma il calcolo conduce ad un raggio assurdo, come il defunto Tisserand ha ben messo in evidenza, che può sotto certe condizioni avvenire. Tuttavia è messo fuor di questione che il pianeta fosse il (388), che doveva trovarsi assai vicino ai luoghi del pianeta DK. Calcolai anche un' orbita circolare per l' ultimo, testè scoperto, e le costanti del piano mi autorizzerebbero a crederlo nuovo. Vi sono sempre alcuni vecchi pianetini, che andarono smarriti, e che la fotografia non ha riacquistato, benchè di essi abbastanza sappiamo degli elementi orbitali da potersi sempre identificare.

Tale sorte è toccata ai pianetini (99), (132), (155), (156), (157), (188), (193) e (220). Un buon numero ancora ha elementi difettosi, e però il luogo calcolato può aberrare dal luogo vero di non pochi minuti primi in tempo in ascensione retta; ma la fotografia, abbracciando un largo campo di cielo, li può facilmente catturare, come è avvenuto ed avviene di non pochi fra essi.

In alcune delle precedenti osservazioni e relativi conteggi fui assistito dal dott. D. Peyra.

Matematica. — *Nuove ricerche sopra alcuni invarianti puntuali delle equazioni alle derivate parziali del secondo ordine.* Nota del dott. P. Medolaghi, presentata dal Socio V. Cerruti.

Alla ricerca degli invarianti di ordine superiore farò precedere alcune considerazioni generali.

Ai simboli $F^{(k)}$, $F_s^{(k)}$, $F_t^{(k)}$ conserviamo il significato che hanno in una mia Nota precedente (1). Si ha:

$$(1)\qquad \begin{cases} \delta F_s^{(k)} = \dfrac{\partial \delta F^{(k)}}{\partial s} + (m_1 F_s + m_4 - m_3) F_s^{(k)} + 2 m_1 F_t^{(k)} \\ \delta F_t^{(k)} = \dfrac{\partial \delta F^{(k)}}{\partial t} + (m_1 F_t + m_2) F_s^{(k)} + m_4 F_t^{(k)} . \end{cases}$$

Nelle variazioni delle derivate di un ordine qualunque non entrano dunque che le arbitrarie m_1, m_2, m_3, m_4: e la ricerca degli invarianti di un ordine determinato conduce sempre alla integrazione di un sistema completo di quattro equazioni. Il numero degli invarianti di ordine $\leqq k$ è dunque:

$$1 + 4 + \cdots + k + (k+1) = \frac{(k-2)(k+5)}{2} + 1 .$$

Dalle formole (1) si può ricavare una curiosa proprietà degli invarianti. Cominciamo a supporre che sia:

$$\delta F^{(k)} = (\alpha m_3 + \beta m_4) F^{(k)} + \cdots$$

in cui α, β sono costanti, ed i termini omessi non contengono che m_1, m_2. Allora sarà:

$$\begin{aligned} \delta F_s^{(k)} &= [(\alpha - 1) m_3 + (\beta + 1) m_4] F_s^{(k)} + \cdots \\ \delta F_t^{(k)} &= [(\alpha m_3 \quad + (\beta + 1) m_4] F_t^{(k)} + \cdots \end{aligned}$$

Supponiamo ancora che $\alpha + 2\beta$ sia il peso di $F^{(k)}$; allora le quantità analoghe formate per $F_s^{(k)}$, $F_t^{(k)}$ sono eguali ai rispettivi pesi. Per le variazioni delle derivate prime e seconde hanno luogo tutte queste proprietà; esse dunque si verificano anche per le derivate di ordine superiore. Ciò posto, due delle equazioni a cui devono soddisfare gli invarianti sono:

$$X_3 f = F_s \frac{\partial f}{\partial F_s} + 2 F_t \frac{\partial f}{\partial F_t} + F_{st} \frac{\partial f}{\partial F_{st}} + 2 F_{tt} \frac{\partial f}{\partial F_{tt}} + \cdots + \alpha F^{(k)} \frac{\partial f}{\partial F^{(k)}} + \cdots$$

$$X_4 f = F_{ss} \frac{\partial f}{\partial F_{ss}} + F_{st} \frac{\partial f}{\partial F_{st}} + F_{tt} \frac{\partial f}{\partial F_{tt}} + \cdots + \beta F^{(k)} \frac{\partial f}{\partial F^{(k)}} + \cdots ;$$

(1) V. Rendiconti di questa Accademia, vol. VI, serie 5ª, 2° sem., pagg. 247-254.

in particolare essi devono soddisfare alla equazione:

$$X_3 f + 2X_4 f = \sum p^{(k)} F^{(k)} \frac{\partial f}{\partial F^{(k)}}$$

in cui $p^{(k)}$ indica il peso della derivata $F^{(k)}$. Dunque *tutti gli invarianti sono di peso zero.*

Procedo ora nella ricerca degli invarianti. Sia φ un invariante assoluto; con la solita regola, si ha:

$$\delta\varphi_s = \varphi_s(m_1 F_s + m_4 - m_3) + 2m_1 \varphi_t$$
$$\delta\varphi_t = (m_1 F_t + m_2)\varphi_s + m_4 \varphi_t .$$

Nelle variabili $F_s, F_t, F_{ss}, F_{st}, F_{tt}, \varphi_s, \varphi_t$ si può formare un sistema completo di quattro equazioni, di cui le tre soluzioni saranno dei nuovi invarianti; il sistema completo in questione è:

$$X_1 f = (F_s^2 + 2F_t)\frac{\partial f}{\partial F_s} + F_s F_t \frac{\partial f}{\partial F_t} + (3F_s F_{ss} + 4F_{st})\frac{\partial f}{\partial F_{ss}} +$$
$$+ (2F_s F_{st} + 2F_{tt} + F_{ss} F_t)\frac{\partial f}{\partial F_{st}} + (F_s F_{tt} + 2F_{st} F_t)\frac{\partial f}{\partial F_{tt}} +$$
$$+ (\varphi_s F_s + 2\varphi_t)\frac{\partial f}{\partial \varphi_s} + \varphi_s F_t \frac{\partial f}{\partial \varphi_t} = 0$$
$$X_2 f = -2\frac{\partial f}{\partial F_s} + F_s \frac{\partial f}{\partial F_t} + F_{ss}\frac{\partial f}{\partial F_{st}} + 2F_{st}\frac{\partial f}{\partial F_{tt}} + \varphi_s \frac{\partial f}{\partial \varphi_t} = 0$$
$$X_3 f = F_s \frac{\partial f}{\partial F_s} + 2F_t \frac{\partial f}{\partial F_t} + F_{st}\frac{\partial f}{\partial F_{st}} + 2F_{tt}\frac{\partial f}{\partial F_{tt}} - \varphi_s \frac{\partial f}{\partial \varphi_s} = 0$$
$$X_4 f = F_{ss}\frac{\partial f}{\partial F_{ss}} + F_{st}\frac{\partial f}{\partial F_{tt}} + F_{st}\frac{\partial f}{\partial F_{tt}} + \varphi_s \frac{\partial f}{\partial \varphi_s} + \varphi_t \frac{\partial f}{\partial \varphi_t} = 0 .$$

Delle tre soluzioni una, (l'invariante A), è stata calcolata nella Nota sopra citata; le altre due contengono φ_s e φ_t, e sono:

$$D_s(\varphi) = \varpi_6^{-1}(F_{st}\varpi_2 + F_s \varpi_4)\varphi_s + \varpi_6^{-1}(2\varpi_4 - F_{ss}\varpi_2)\varphi_t$$
$$D_t(\varphi) = \varpi_6^{-1}\varpi_2^{\frac{1}{2}}(F_{tt} + F_t F_{ss})\varphi_s - \varpi_6^{-1}\varpi_2^{\frac{1}{2}}(F_s F_{ss} + 2F_{st})\varphi_t$$

Mi servirò in seguito di questi due parametri differenziali che presentano su tutti gli altri il vantaggio di contenere linearmente le derivate di φ; ma voglio a questo punto indicare un altro parametro differenziale che si potrebbe formare con i due precedenti, il parametro:

$$\Delta(\varphi) = \frac{\varpi_2}{\varpi_6}(F_t \varphi_s^2 - F_s \varphi_s \varphi_t - \varphi_t^2),$$

notevole per l'analogia col primo parametro differenziale di Beltrami.

Vi sono poi tre parametri differenziali con le derivate seconde di φ, quattro con le derivate terze, ... $h+1$ con le derivate di ordine h. Questi

parametri si ottengono del resto combinando le operazioni $D_s(\varphi)$, $D_t(\varphi)$. Così, per esempio, come parametri del secondo ordine possiamo assumere i seguenti:

$$D_s\{D_s(\varphi)\}, \quad D_s\{D_t(\varphi)\}, \quad D_t\{D_t(\varphi)\}.$$

cho indicheremo rispettivamente con:

$$D_{ss}(\varphi), \quad D_{st}(\varphi), \quad D_{tt}(\varphi).$$

Applicando i parametri $D_s(\varphi)$, $D_t(\varphi)$ all'invariante A si ottengono due invarianti del terzo ordine; di questi ve ne sono quattro indipendenti: ne restano dunque a determinare ancora due. Per ottenerli, cominciamo col calcolare le variazioni delle derivate terze di F; e col costruire il sistema completo di quattro equazioni tra

$$F_s, F_t, F_{ss}, F_{st}, F_{tt}, F_{sss}, F_{sst} F_{stt}, F_{ttt}$$

da cui dipende la determinazione degli invarianti.

Indicheremo con $X_i f = 0$ la equazione ottenuta esprimendo che deve annullarsi il coefficiente di m_i. Come nella Nota sopraindicata, alla equazione $X_1 f = 0$ si sostituirà la $Yf = X_1 f + F_t X_2 f - F_s X_3 f - F_s X_4 f = 0$, e si ha allora:

$$\begin{aligned} Yf = {} & (2F_s F_{ss} + 4F_{st}) \frac{\partial f}{\partial F_{ss}} + (2F_{tt} + 2F_t F_{ss}) \frac{\partial f}{\partial F_{st}} + (4F_t F_{st} - 2F_s F_{tt}) \frac{\partial f}{\partial F_{tt}} + \\ & + (3F_s F_{ss} + 3F_{ss}^2 + 6F_{sst}) \frac{\partial f}{\partial F_{sss}} + (F_s F_{sst} + 3F_{st} F_{ss} + 4F_{stt} + 2F_t F_{sss}) \frac{\partial f}{\partial F_{sst}} + \\ & + (2F_{ttt} - F_s F_{stt} + 4F_t F_{sst} + 2F_{st}^2 + F_{ss} F_{tt}) \frac{\partial f}{\partial F_{stt}} + \\ & + (6F_t F_{stt} + 3F_{tt} F_{st} - 3F_s F_{ttt}) \frac{\partial f}{\partial F_{ttt}} = 0. \end{aligned}$$

Di questa equazione si conoscono già le soluzioni F_s, F_t, ϖ_4, ϖ_6; bisognerebbe determinare le altre quattro soluzioni. Ecco però un artificio che conduce più presto agli invarianti cercati.

Poniamo:

$$\mu = F_{stt} + F_s F_{sst} - F_t F_{sss}$$
$$\nu = F_{ttt} + F_s F_{stt} - F_t F_{sst}.$$

Allora:

$$Y(\mu) = F_s \mu + 2\nu + 2\varpi_6 - 3F_{ss}\varpi_4$$
$$Y(\nu) = 2F_t \mu - F_s \nu - F_s \varpi_6 - 3F_{st}\varpi_4$$

osserviamo ora che $Y(F_{ss})$, $Y(F_{st})$ si possono esprimere in funzione di F_{ss}, F_{st} e di soluzioni della $Yf = 0$. Vi sono dunque tre invarianti di $Yf = 0$ che sono delle funzioni soltanto di F_{ss}, F_{st}, μ, ν oltre che delle F_s, F_t, ϖ_4, ϖ_6. Appunto questi invarianti voglio ora determinare.

Ponendo:

$$y_1 = F_{ss}\,\varpi_2 - 2\varpi_4\,, \quad y_2 = F_{st}\,\varpi_2 + F_s\varpi_4$$
$$y_3 = \mu\varpi_2\,, \qquad y_4 = 1\cdot\varpi_2 + \varpi_6\varpi_2 - 3\varpi_4^2$$

si ha:

$$Y(y_1) = 2F_s\,y_1 + 4y_2\,, \qquad Y(y_2) = 4F_t\,y_1 - 2F_s\,y_2$$
$$Y(y_3) = F_s\,y_3 + 2y_4 - 3\varpi_4\,y_1\,, \quad Y(y_4) = 2F_t\,y_3 - F_s\,y_4 - 3\varpi_4\,y_2\,.$$

Notiamo che gli invarianti devono soddisfare oltre che ad $Yf = 0$ anche alle equazioni $X_2f = 0$, $X_3f = 0$, $X_4f = 0$; terremo conto per ora soltanto della $X_2f = 0$. Si ha:

$$X_2f = -2\frac{\partial f}{\partial F_s} + F_s\frac{\partial f}{\partial F_t} + F_{ss}\frac{\partial f}{\partial F_{st}} + 2F_{st}\frac{\partial f}{\partial F_{tt}} + F_{sss}\frac{\partial f}{\partial F_{sst}} + 2F_{sst}\frac{\partial f}{\partial F_{stt}}$$
$$+ 3F_{stt}\frac{\partial f}{\partial F_{ttt}} = 0$$

Dunque:

$$X_2(y_1) = 0\,, \quad X_2(y_2) = y_1\,, \quad X_2(y_3) = 0\,, \quad X_2(y_4) = y_3\,.$$

Invece delle y_2, y_4, prendiamo dunque le variabili:

$$z_1 = F_s\,y_1 + 2y_2\,, \quad z_3 = F_s\,y_3 + 2y_4$$

che sono soluzioni di $X_2f = 0$. Otterremo allora:

$$Y(y_1) = 2z_1\,, \qquad Y(z_1) = 2\varpi_2\,y_1$$
$$Y(y_3) = z_3 - 3\varpi_4 y_1\,, \quad Y(z_3) = \varpi_2\,y_3 - 3\varpi_4\,z_1\,.$$

Siamo dunque ridotti a dover integrare l'equazione:

$$2z_1\frac{\partial f}{\partial y_1} + 2\varpi_2 y_1\frac{\partial f}{\partial z_1} + (z_3 - 3\varpi_4 y_1)\frac{\partial f}{\partial y_3} + (\varpi_2\,y_3 - 3\varpi_4\,z_1)\frac{\partial f}{\partial z_3} = 0\,.$$

Le soluzioni di questa equazione si determinano senza difficoltà; sono:

$$\alpha = z_1^2 - \varpi_2\,y_1^2$$
$$\beta = z_3^2 - \varpi_2\,y_3^2 + 6\varpi_4(y_1\,z_3 - y_3\,z_1)$$
$$\gamma = (\varpi_2\,y_1\,y_3 - z_1\,z_3)^2 - \varpi_2(y_1\,z_3 - y_3\,z_1)^2 - \alpha(z_3^2 - \varpi_2\,y_3^2)\,.$$

Queste tre espressioni non soddisfano alle equazioni $X_3f = 0$, $X_4f = 0$; ma da ognuna delle α, β, γ, si può giungere ad una soluzione anche di queste equazioni, moltiplicando ogni volta per un fattore convenientemente composto con le ϖ_2, ϖ_4, ϖ_6. Si giunge così agli invarianti:

$$\frac{\alpha}{\varpi_4^2\varpi_2} = 4(A - 1)$$
$$B = \frac{\beta}{\varpi_4^4}\,, \quad C = \frac{\gamma}{\varpi_4^6\varpi_2}\,.$$

Gli invarianti B, C sono effettivamente del terzo ordine ed indipendenti tra loro. Resta però a dimostrare che essi sono distinti dagli invarianti $D_s(A)$, $D_t(A)$.

Negli invarianti B, C le derivate del terzo ordine non compariscono che nelle combinazioni y_3, y_4, o, ciò che è lo stesso, nelle combinazioni:

$$\mu \ , \quad \nu + \varpi_6 ;$$

ma si ha appunto:

$$\mu = -\frac{\partial \varpi_4}{\partial s} \ , \quad \nu + \varpi_6 = -\frac{\partial \varpi_4}{\partial t} ;$$

dunque in B, C le derivate del terzo ordine non compariscono che nelle combinazioni $\frac{\partial \varpi_4}{\partial s}, \frac{\partial \varpi_4}{\partial t}$. Nelle $D_s(A)$. $D_t(A)$, esse compariscono invece nelle combinazioni $\frac{\partial \varpi_4}{\partial s}, \frac{\partial \varpi_4}{\partial t}, \frac{\partial \varpi_6}{\partial t}, \frac{\partial \varpi_6}{\partial t}$. Si ha ora:

$$\frac{D[B, C, D_s(A), D_t(A)]}{D[F_{sss}, F_{sst}, F_{stt}, F_{ttt}]} =$$

$$= \frac{D[B, C, D_s(A), D_t(A)]}{D\left[\frac{\partial \varpi_4}{\partial s}, \frac{\partial \varpi_4}{\partial t}, \frac{\partial \varpi_6}{\partial s}, \frac{\partial \varpi_6}{\partial t}\right]} \cdot \frac{D\left[\frac{\partial \varpi_4}{\partial s}, \frac{\partial \varpi_4}{\partial t}, \frac{\partial \varpi_6}{\partial s}, \frac{\partial \varpi_6}{\partial t}\right]}{D[F_{sss}, F_{sst}, F_{stt}, F_{ttt}]} ;$$

il secondo fattore del secondo membro è diverso da zero, pel primo fattore si ha:

$$\frac{D[B, C, D_s(A), D_t(A)]}{D\left[\frac{\partial \varpi_4}{\partial s}, \frac{\partial \varpi_4}{\partial t}, \frac{\partial \varpi_6}{\partial s}, \frac{\partial \varpi_6}{\partial t}\right]} = \frac{D[B, C]}{D\left[\frac{\partial \varpi_4}{\partial s}, \frac{\partial \varpi_4}{\partial t}\right]} \cdot \frac{D[D_s(A), D_t(A)]}{D\left[\frac{\partial \varpi_6}{\partial s}, \frac{\partial \varpi_6}{\partial t}\right]} ,$$

poichè ognuno dei fattori del secondo membro è effettivamente diverso da zero, gli invarianti B, C, $D_s(A)$, $D_t(A)$, sono indipendenti tra loro.

Applicando una volta i parametri differenziali $D_s(\varphi)$, $D_t(\varphi)$ agli invarianti B, C, $D_s(A)$, $D_t(A)$, si formano tutti gli invarianti del quarto ordine; e così procedendo si formano tutti gli invarianti di ordine superiore. Il problema che mi ero proposto al principio della Nota già citata, la determinazione cioè degli invarianti puntuali che contengono soltanto le derivate di F rispetto s e t, si può considerare come completamente risoluto.

Una ricerca analoga a questa si potrebbe istituire prendendo a fondamento il gruppo delle trasformazioni di contatto. La determinazione degli invarianti di ordine k dipenderebbe in questo caso da un sistema completo di *sette* equazioni: vi sono dunque *due* invarianti di terzo ordine, *cinque* del quarto ordine, ... $h+1$ dell'ordine h. Delle sette equazioni che definiscono gli invarianti, quattro sono appunto quelle da cui dipende la determinazione degli invarianti puntuali: ne segue che noi possiamo approfittare della ricerca già istituita per questi ultimi invarianti, onde giungere più presto alla integrazione delle sette equazioni. Ne segue anche che sussiste per gli invarianti rispetto alle trasformazioni di contatto la proprietà di essere di peso zero.

Matematica. — *Sur les nombres transfinis de Mr. Veronese.* Nota di A. SCHOENFLIES, presentata a nome del Socio CREMONA.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Storia della matematica. — *Evangelista Torricelli e la prima rettificazione di una curva.* Nota di GINO LORIA, presentata a nome del Socio CREMONA.

Di Evangelista Torricelli sono assai noti tre scritti pubblicati a Firenze nel 1644 sotto il titolo di *Opera Geometrica*: qual ne sia il valore è dimostrato dal contenere uno di essi quelle ricerche sulla cicloide che al di là delle Alpi tanta invidia destarono e sì fiera polemica fecero divampare, e dal fatto che un altro bastò a mettere in luce come il ben noto metodo delle tangenti che dal Roberval prende nome, sia stato immaginato, indipendentemente dal celebre professore di Parigi, dal più geniale dei discepoli di Galileo (1). Molte altre opere compose il Torricelli; e quando nel 1647 a soli trentanove anni lo colse improvvisamente la morte, egli ordinò (2) che la cura delle pubblicazioni di esse fosse affidata a Bonaventura Cavalieri e a Michelangiolo Ricci. Ma la morte del primo accaduta nel medesimo anno 1647, e la preoccupazione della dignità cardinalizia a cui aspirava il secondo (e di cui venne poi effettivamente insignito) vietarono che venissero soddisfatte le legittime aspirazioni del Torricelli. Nè miglior esito ebbero le fatiche che, auspice Ferdinando II Granduca di Toscana, spese attorno ai manoscritti torricelliani, Vincenzo Viviani. Soltanto una raccolta di *Lezioni accademiche* venne nel 1715, benchè in minima parte, a calmare i desiderî di coloro i quali pretendevano che il mondo civile fruisse dei ritrovati di colui, che tanta ammirazione accese in chi lo conobbe, da meritare, vivo, l'epiteto di Archimede della Toscana. Se non che tale pubblicazione ebbe virtù di rendere, per altra ragione, più intensi tali desiderî: giacchè nella prefazione delle *Lezioni accademiche* (anonima, ma che si sa essere di Tommaso Bonaventuri) si legge un *Indice* particolareggiato delle opere inedite del Torricelli, scritto da lui medesimo, dal quale emerge quale immenso contributo avrebbe arrecato alla geometria delle curve e delle su-

(1) F. Jacoli, *Evangelista Torricelli ed il metodo delle tangenti, detto metodo del Roberval.* (Bullettino di Bibliografia e Storia ecc., t. VIII, 1875, p. 265-304).

(2) V. i documenti pubblicati a p. 58-50 e 63 dell'opuscolo: *Lettere fin qui inedite di Evangelista Torricelli, precedute dalla vita di lui scritta da Giovanni Ghinassi.* (Faenza, 1864).

perficie la pubblicazione integrale delle sue investigazioni. E quasi per rendere più tormentosa tale brama, il Fabbroni, in appendice al suo elogio del Torricelli (1), non soltanto pubblicava un elenco completo delle sue opere edite ed inedite, ma faceva conoscere al mondo degli scienziati l' interessantissimo *Racconto d' alcune Proposizioni proposte e passate scambievolmente tra Matematici di Francia e me dall' anno 1640, in quà* (2).

Non è mia intenzione, poichè il luogo nol consente, di esporre qual flutto di sapere geometrico sgorghi da queste pagine: osserverò soltanto come esse provino che il Torricelli abbia scoperte molte delle proprietà generali delle parabole e delle iperboli d' ordine superiore che stanno tra i più bei titoli di gloria del Fermat e del Wallis, e che egli abbia avvertita (3) quella relazione interessante fra l' arco di una parabola qualunque e l' arco di una spirale convenientemente scelta che va nella storia della geometria col nome di Fermat (4).

Ma nel *Racconto* medesimo vi è un passo che, se non m' inganno possiede una eccezionale importanza, e sul quale i biografi del Torricelli non fissarono a sufficienza l' attenzione degli storici della matematica. Reputo per ciò necessario di qui riferirlo per farlo seguire da qualche parola di commento:

« Fu da me ritrovata un' altra sorte di spirali maravigliose, delle quali dò la definizione per via del moto, ed in un' altra maniera. Tralascio la definizione del moto, e darò l' altra per via delle medie proporzionali.

Definizione. Sia (fig. 1) una linea retta AC segata in B in qualunque maniera, e si alzi la perpendicolare BD media proporzionale tra AB, BC. Di più

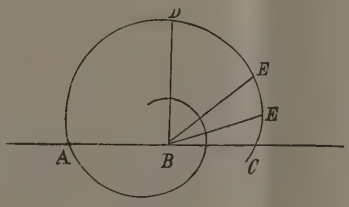


Fig. 1.

seghisi l' angolo DBC per mezzo della BE, che sia media proporzionale tra

(1) *Vitae Italorum doctrina excellentium qui saeculis XVII* et *XVIII floruerunt.* t. I, (Pisis, MDCCLXXVIII), p. 345-372

(2) Di tal racconto l' esistenza ed un passo erano noti a tutti coloro che lessero l' opuscolo di Carlo Dati intitolato: *Lettera a Filaleti di Timauro Antiate della vera storia delle cicloide, e della famosissima esperienza dell' argento vivo.* (Firenze 1662): v. specialmente p. 18 e 26.

(3) Cfr. anche una lettera scritta dal Torricelli a Michelangiolo Ricci il 24 Agosto 1644 e pubblicata dal Ghinassi (l. c. p. 18).

(4) *Oeuvres de Fermat publiés par les soins de P. Tannery et C. Henry*, t. I, (Paris, 1894), p. 203; t. II, (Paris, 1894), p. 441 e t. III, (Paris, 1896), p. 178.

DB, BC. E di nuovo seghisi l' angolo DBC per mezzo della BF, la quale sia media tra DB, BE e così si faccia sempre segandosi per mezzo gli angoli con linee medie proporzionali.

Se si troveranno molti punti come A, D, F, E, C ecc. per i quali passerà una linea spirale chiamata geometrica, la quale fra l' altre ha questa proprietà, che avanti di arrivare al suo centro B deve fare intorno ad esso infinite rivoluzioni, nulla di meno questa linea quantunque sia curva e composta d' infinite rivoluzioni, si prova eguale ad una linea retta, come nel presente teorema dirò.

Teorema I. Se sarà (fig. 2) CO tangente della spirale geometrica, il cui centro sia B, e l' angolo CBO sia retto, sarà la tangente istessa CO eguale

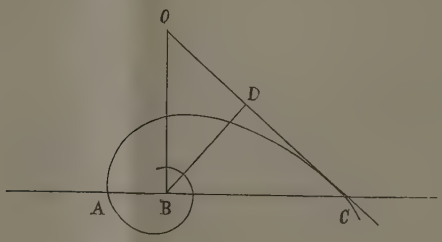


Fig. 2.

a tutta la linea spirale, cominciando dal contatto C fino al centro B, non ostante ch' ella sia composta d' infinite revoluzioni.

Teorema II. Si dimostra anco qualunque arco, ovvero parte della spirale geometrica eguale ad una linea retta.

Teorema III. Se sarà la spirale geometrica di cui sia centro B massimo raggio BC, e tangente CO sarà il triangolo BOC doppio dello spazio contenuto tra la retta BC e tutte l' infinite revoluzioni della spirale, ovvero se sulla base BC faremo il triangolo isoscele BDC, questo sarà uguale allo spazio di tutte le infinite revoluzioni ec. *idem enim est etc.* ».

La definizione ora riferita, se serve a costruire infiniti punti della « spirale geometrica », non li somministra tutti; ma a questa mancanza sopperisce « la definizione per via del moto » che leggesi nell' *Indice* dianzi citato sotto la seguente forma:

» In Spiralibus vero quarum radii, temporibus aequalibus in geometrica ratione procedunt, ostendetur ipsam spiralium lineam, licet ex infinitis numero ravolutionibus constet, antequam ad suum centrum perveniat, suae tangenti aequalem esse. Spatium vero etsi infinitis numero revolutionibus componatur, cuidam triangulo isosceli aequale demonstrabitur, cujus trianguli lateribus, ipsa etiam spiralis linea aequalis apparebit » [1].

[1] *Lezioni accademiche d' Evangelista Torricelli.* (Firenze, MDCCXV), p. XLI.

Da questo passo scaturisce ad evidenza che *la spirale geometrica di Torricelli non è che l' ordinaria spirale logaritmica*, cioè la curva rappresentata da un' equazione della forma seguente:

$$(1) \qquad \varrho = a\, e^{b\varphi}$$

È il Torricelli l' inventore di questa curva? Per rispondere a tale domanda notiamo in primo luogo che non è possibile determinare esattamente l' epoca in cui il nostro connazionale concepì e studiò la curva di cui è parola, essendoci giunta senza data la lettera a Pietro Carcavy che ad essa si riferisce (1). Ricordiamo in secondo luogo che come inventore della spirale logaritmica si suole (2) ordinariamente considerare Descartes, il quale ne tenne parola in una lettera scritta al P. Marsenne addì 12 settembre 1638 (3), considerandola come trajettoria obliqua di un fascio di raggi, e tal modo di considerare la curva sembra essersi conservato dal momento che, assai più tardi, Giacomo Bemoulli osservava che « ipsam etiam esset loxodromia, si terra plana foret » (4). Quella lettera di Descartes fu stampata soltanto nel 1667, cioè vent' anni dopo la morte del Torricelli; ma, vista la corrispondenza epistolare esistita tra Torricelli ed il P. Mersenne, nulla abilita ad escludere che questi abbia comunicato a quegli la osservazione dell' autore del *Discours de le méthode*; in tal caso il merito di Torricelli si ridurrebbe ad avere operato una notevole trasformazione della definizione della spirale logaritmica in altra che, senza alcuna integrazione, dà la equazione polare della curva. Tale trasformazione è abbastanza importante per essere ascritta tra le benemerenze del Torricelli: tuttavia io penso che il Torricelli non l' abbia effettuata, ma sia giunto direttamente solo alla spirale logaritmica. Lo credo in primo luogo perchè nell' *Indice* già due volte ricordato, tra le nuove curve da lui studiate si trovano « spiralium plura genera » (5);

(1) Ghinassi, op. cit., p. 53-54. Ivi si legge: « Trovai anco un' altra sorta di spirali (che con un semplicissimo instrumento facilissimamente si descrivono prossime alle vere) le quali si dimostrano eguali a linee rette. Mando solamente per ora alcuni disegni di esse e poi manderò un' altra volta anco la definizione che ho in tre modi, ma non ho risoluto quale di essi io debba eleggere. Accennerò solamente che se le spirali di Archimede sono infinite di numero e tali che tra di loro non sono differenti se non in grandezza, le mie spirali sono infinite di numero e non sono differenti fra di loro se non in ispezie, poichè ogni spezie non contiene altro che una sola spirale la quale non può averne altra nè maggiore nè minore di sè che gli sia simile ».

(2) M. Cantor, *Vorlesungen über die Geschichte der Mathematik*, t. II, (Leipzig, 1892), p. 781.

(3) *Oeuvres de Descartes*, (ed. Cousin.), t. VII, p. 93-94.

(4) *Specimen alterum calculi differentiali*, (Acta erud. Juni 1691, p. 281; Jac. Bernoulli opera omnia, t. I, p. 442).

(5) *Lezioni* citate, p. XL.

lo credo in secondo luogo perchè il Torricelli concepì da sè la logaritmica (1), cioè quella curva che in coordinate cartesiane corrisponde a quella che in coordinate polari ha la equazione (1). « Quella linea che io chiamavo mezza iperbola (scriveva egli a Michelangiolo Ricci, addì 24 Agosto 1644) non è affatto nuova invenzione, come credo che ella avrà conosciuto subito, ma viene autorizzata dal nome di un grande autore e da una invenzione grandissima nelle matematiche. Parlo de Nepero e de' logaritmi dell' una e dell' altra specie, la nascita de' quali con le lor proprietà e dimostrazioni si scorgono manifestamente in quella linea. Insomma quei due moti, uno aritmetico e l' altro geometrico che da Nepero non furono considerati se non separatamente l'uno dall' altro, da me sono stati contemplati unitamente, e ne ho cavato una speculazione di geometria, dove che egli non andava rintracciando altro che una pratica aritmetica » (2).

Sia Torricelli o non inventore della spirale logaritmica, egli è indubbiamente il primo che abbia notato in essa delle proprietà mirabili. I teoremi da lui enunciati possono oggi dimostrarsi con poche linee di calcolo, ma sono egualmente importantissimi: cominciamo dal verificarne le verità.

Dalla equazione (1) emerge che la lunghezza s di un arco di spirale logaritmica contato a partire dal polo è espresso:

$$(2) \qquad s = \frac{a}{b}\sqrt{1+b^2}\, e^{b\varphi} = \frac{\sqrt{1+b^2}}{b^2}\,\varrho;$$

ciò prova che la spirale logaritmica è rettificabile, conformemente a quanto asserisce il II dei teoremi surriferiti. — Si osservi poi che:

$$BC = a, \qquad OB = \frac{a}{b}, \qquad OC = \frac{a\sqrt{1+b^2}}{b}$$

onde, facendo nella (2) $\varphi = 0$

$$s = CO$$

come dice il I di quei teoremi. — Finalmente l' area descritta dal raggio vettore è data in generale da

$$\frac{a^2}{4b}\, e^{2b\varphi};$$

(1) Di tal curva si ignora il primo inventore (Cantor, op cit., t. III, p. 223, si limita a osservare che Huygens ne parla come di una linea nota nel *Discours de la cause de la pesanteur*, pubblicato nel 1690 in appendice al *Traité de la lumière*); forse è Torricelli stesso.

(2) Ghinassi, op. cit., p. 17.

onde, per $\varphi = 0$, si ottiene

$$\frac{a^2}{4b} = \frac{1}{2}\frac{OB \cdot BC}{2} = \frac{1}{2} \text{ triangolo OBC},$$

d' accordo col contenuto dell' ultimo dei teoremi anzidetti.

Di questi teoremi il più importante è indubbiamente il II (di cui il I non è che un corollario). Per convincersi del suo valore si rammenti che il problema della rettificazione di una curva è uno di quelli che spezzarono gli strumenti d' indagine degli antichi geometri, in cospetto del quale lo stesso Archimede dovette dichiararsi vinto; tale problema è così arduo che parve, ed era, memorabile scoperta quella dell' eguaglianza di un arco di parabola e di un arco di spirale archimedea, avvertita dal Roberval (1) e dimostrata da Pascal (2). Si ritiene ordinariamente (3) che la prima curva per la quale tal problema fu sciolto sia la parabola semicubica, e che questa osservazione sia stata fatta circa nello stesso tempo da Neil (1657), von Heuraët (1659) e Fermat (1660). Siccome di tal ritrovato non si ebbe notizia che più di un decennio dopo la morte del Torricelli, così parmi essere autorizzato a concludere che

1° *gli è ad Evangelista Torricelli che si deve la prima rettificazione di una curva,*

2° *la prima linea non retta che venne esattamente rettificata è, non già la parabola semicubica, ma la spirale logaritmica.*

Quello che resterebbe a vedere e sarebbe interessantissimo conoscere è la catena di ragionamenti, mediante cui Torricelli arrivò alle conclusioni testè indicate; essa cesserebbe di essere un segreto per la generalità dei dotti ove fossero finalmente tolti dagli archivi e stampati i lavori di lui intitolati: *De infinitis spiralibus* e *Trattato delle spirali* (4); è questo un nuovo motivo di associarsi al voto espresso dal più recente dei biografi del Torricelli quando scrisse: « Quest' uomo di sì meraviglioso e vario ingegno non ha sulla pietra che chiude le sue ossa neppure sculto il suo nome, e la più parte delle sue opere giacciono ancora senza l' onore a tanti largito di quella luce che avrebbe mostrato appieno quale e quanto si fosse » (5). E tal voto, che era pur quello del Torricelli, è bene ripetere all' approssimarsi nel terzo centenario della nascita del sommo che apparve ai suoi contemporanei come Galileo redivivo (6).

(1) V. una lettera scritta da F. de Verdus a Torricelli il 21 Maggio 1644 e pubblicata dal Boncompagni nel t. VIII, (1875, p. 448) del *Bollettino di Bibliografia, Storia,* ecc.

(2) *Oeuvres de Pascal,* t. V, (La Haye, 1775), p. 441.

(3) Cfr. Christensen, *The first determination of a length of a curve.* (Bibliotheca mathematica, 1887, p. 76-80).

(4) Ghinassi, l. c. p. XL e XLIII.

(5) Ghinassi, l. c., p. XXXII.

(6) Si ricordi infatti l'anagramma: *En virescit Galilaeus alter* (= Evangelista Torricelli).

Matematica. — *Sugli spazii a curvatura costante.* Nota del dott. Remigio Banal, presentata dal Socio Beltrami.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Fisica. — *Intorno ad alcune nuove forme di pompe di Sprengel e ad alcune forme semplici di tubi Röntgen.* Nota di G. Guglielmo, presentata dal Socio Blaserna.

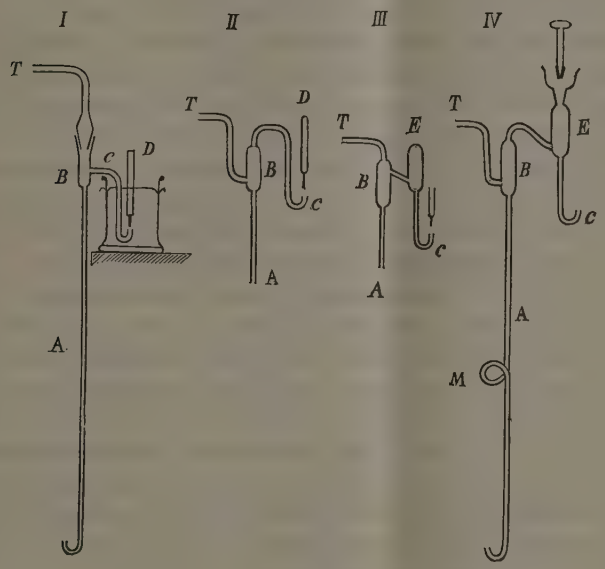
Nel preparare tubi per la produzione dei raggi Röntgen mi sono servito sempre di varie specie di pompe a mercurio che hanno funzionato in modo soddisfacente; sono molto più semplici di quelle generalmente in uso, e sono di facile costruzione e talora di costo minimo; anche i tubi suddetti di cui mi servii sono molto facili a costruire, in brevissimo tempo, e sebbene non possano certo gareggiare con quelli forniti dai costruttori, pure danno immagini molto nette e sufficientemente intense.

Alcuni anni fa descrissi (Acc. dei Lincei, Rendiconti, 2° sem. 1892) due forme di pompe Sprengel nelle quali cercai di unire la semplicità della forma primitiva, ideata dallo Sprengel, colla perfezione delle forme successive. Nell'uso di esse però mi è risultato che il lungo tubo di caduta del mercurio, saldato all'imbuto, costituiva un insieme soggetto a rompersi, spesso in modo irreparabile, tanto più che occorreva far costruire appositamente gl'imbuti con pallone che servivano in queste pompe.

Sostituii dapprima alla saldatura una congiunzione a mercurio, ma in seguito mi parve che la forma più comoda ed insieme più semplice fosse quella di sifone e costruii ed usai le forme seguenti di pompe (ed altre che non ne differiscono essenzialmente) che sono poco più difficili a costruire e ad usare di un sifone ordinario. Difatti mentre da un lato esse non richiedono per la costruzione che le più semplici operazioni del lavoro del vetro e non presentano che una o due congiunzioni smerigliate che possono essere tralasciate e perciò il costo di esse pompe è di poco superiore a quello d'un sifone, dall'altro lato la loro semplicità rende facile sorvegliarne il modo di funzionare e scoprirne il difetto qualora esso si presenti. Credo perciò che esse siano molto utili anche come strumento di dimostrazione.

La forma I consiste del tubo di caduta del mercurio A, lungo circa m. 1,50 e di circa 3 mm. di diametro interno, cui è saldato alla sommità un tubo B corto e un po' più largo che termina superiormente con una superficie conica a smeriglio, in cui s'adatta con grasso il tubo T in cui si vuol fare il vuoto; è facile altresì usare invece della congiunzione con grasso, una saldatura.

Nel tubo *B* è saldato lateralmente il ramo corto *C* del sifone che termina ricurvo all' insù e con un' apertura capillare ma a pareti spesse che può esser chiusa da un ago tenuto da un manico *D* (del quale parlerò più minutamente in seguito) che funziona a modo di valvola.



Credo utile osservare che ho costruito questa pompa anche sostituendo alle saldature di *A* con *B* e *B* con *C* e alla congiunzione smerigliata, congiunzioni mediante tappi di sovero e mastici (di cui parlerò in seguito) in modo facile ad immaginare.

Collocato sopra una mensoletta o altro sostegno alto circa m. 1,50 dal suolo un recipiente piuttosto stretto e profondo con mercurio, immersovi il ramo corto *C* della pompa sifone, sollevato l' ago e attivato il sifone, la pompa agisce aspirando con una rapidità poco minore di quella teoricamente possibile colle dimensioni usate.

Nella forma II, il ramo corto *C* del sifone è saldato alla sommità del tubo *B*, ed a questo invece è saldato lateralmente un tubo *D* ripiegato all' insù che termina colla congiunzione smerigliata in cui s' adatta il tubo *T*. Questa forma richiede una saldatura in più della precedente; essa permette però la misura della rarefazione ottenuta.

Queste due forme sono sprovviste di qualsiasi disposizione per trattenere l' aria trascinata meccanicamente dal mercurio, perchè l' esperienza mi ha di-

mostrato che una tale disposizione (che trovasi nelle forme seguenti) sebbene utile non è completamente indispensabile, perchè la quantità d'aria trascinata di solito è in quantità minima e viene rapidamente riassorbita.

Si può convincersi di ciò (ed è utile farlo per scoprire il possibile difetto della pompa) usando la forma II. A tale scopo si faccia con essa il vuoto in un tubo qualsiasi, quindi mentre la pompa continua a funzionare, si restringa l'orifizio inferiore del tubo *A* dal quale effluisce il mercurio (p. es. per mezzo di un tubetto di gomma che si serra più o meno) in modo che questo non potendo effluire liberamente riempia il tubo *A* e quasi tutto il tubo *B*, ma rimanga alla sommità di questo una bolla di aria rarefatta; la differenza di livello del mercurio nel tubo *B* e nel tubo *T*, nel quale vi è il vuoto, dà la pressione di quest'aria (della quale si può conoscere la pressione iniziale se sono noti il volume iniziale e quello finale). In tali condizioni si faccia continuare l'efflusso del mercurio finchè ne è passato p. es. un litro, l'aria trascinata da esso, si ferma necessariamente alla sommità di *B* e non può esser aspirata perchè il tubo *A* è completamente pieno di mercurio, senza interruzioni, quindi osservando la variazione di pressione dell'aria rinchiusa alla sommità del tubo *B*, si potrà dedurne la quantità che è stata trascinata meccanicamente dall'esterno. Questa quantità mi risultò sempre piccola, nel caso sia delle pompe a sifone che di quelle ad imbuto, e del tutto trascurabile di fronte al gran volume d'aria che il mercurio avrebbe aspirato se la pompa avesse funzionato regolarmente. Così nell'usar la pompa avviene non di rado che se si rinnova senza precauzione la provvista di mercurio del recipiente superiore, molte bolle d'aria sono trascinate dal mercurio cadente e penetrano nella pompa, però quest'aria è aspirata quasi istantaneamente.

Tuttavia è utile e facile trattenere la quantità d'aria anche minima che può essere trascinata meccanicamente; ciò si ottiene nelle pompe III e IV nelle quali il ramo corto del sifone porta superiormente una bolla *E* che si vuota contemporaneamente al tubo *T*, e nella quale l'aria suddetta viene trattenuta finchè essa non raggiunge una pressione di parecchi millimetri, ciò che richiede molto tempo.

È comodo che la bolla *E* alla parte superiore possa essere aperta o chiusa mediante un tappo smerigliato, come vedesi nella figura IV; in tal modo, quando si vuol attivare la pompa si può versare rapidamente mercurio nella bolla e così scacciare da essa tutta l'aria, e attivare il sifone senza ricorrere all'aspirazione dalla parte inferiore di *A*. È utile inoltre che il tubo *C* penetri dentro la bolla *E* fino alla parte superiore, così si evita meglio che qualche bolla d'aria invece di fermarsi nella bolla, passi nel tubo di comunicazione colla pompa. Per impedire che l'aria trascinata meccanicamente penetrasse nella pompa, provai anche altre disposizioni che non differiscono essenzialmente dalle precedenti, e che perciò credo inutile descrivere; accennerò solamente che si può, p. es., stabilire la comunicazione fra la bolla *E* ed il resto della pompa IV con una con-

giunzione a mercurio; perciò il tubo che viene dalla pompa, attraversa un tappo, coperto di mercurio, che chiude il fondo dell' imbutino. Provai altresì ad immergere il ramo *C* entro una bottiglia sormontata da un imbuto, piena di mercurio e chiusa da un tappo attraversato dal tubo *C*; in tal modo, quando la pompa agisce nella bottiglia, si forma un vuoto parziale ed il mercurio vi si spoglia d' aria.

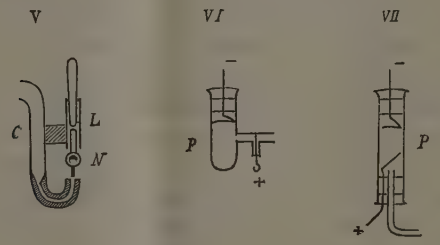
Una disposizione che è utile sebbene spesso non del tutto indispensabile, è quella introdotta da Rood e che nella forma IV vedesi in *M*. Essa consiste nel ripiegare il tubo *A* in modo che esso formi un anello, a circa 75 cm. dall' orifizio inferiore, ed ha per iscopo d' impedire che le bolle d' aria trascinate dal mercurio ritornino a galla e quindi nella pompa; nell' anello rimane sempre una colonnetta di mercurio che le bolle suddette non possono spostare. La disposizione che ho usato con curvatura continua, senza punti di flesso, è molto facile a costruire e si può inoltre evitare che il tubo diventi più fragile col legare e fissare i due rami di tubo, nel punto ove s' incontrano, con spago e con gesso oppure ceralacca. Però è da notare che finchè dura l' efflusso del mercurio le bolle d' aria che vengono a galla sono imprigionate dalle gocce di mercurio che si trovano ancora alla sommità del tubo *A* e che quando cessa l' efflusso del mercurio le bolle piccole rimangono aderenti al vetro, e le grandi producono una interruzione del mercurio e sono trattenute per effetto della tensione superficiale di esso.

Per mettere in azione queste pompe essendo il ramo corto *C* aperto e immerso nel mercurio occorre attivare il sifone, e a tal uopo occorre esercitare all' estremità inferiore del tubo *A* una leggera aspirazione, facendo uso d' una piccola pompa o della bocca, coll' intermezzo d' un tubo di gomma; basta diminuire la pressione di due o tre centimetri perchè il mercurio oltrepassi la curvatura del sifone e incominci a cadere e continui poscia per il peso delle colonne cadute. Se però si fa uso d' una piccola pompa a stantuffo è utile non aprire il tubo *C* fintanto che non si è prodotta con essa tutta la rarefazione che può produrre, perchè così si evita tutto il periodo in cui la pompa a mercurio è meno attiva; occorre però aver cura di evitare che il mercurio penetri nella pompa a stantuffo.

Per regolare o far cessare l' efflusso del mercurio mi son servito d' un grosso ago, fissato ad un manico, la cui parte conica penetrava nell' orifizio capillare del tubo *C*; spesso anche senza lavorare nè il tubo, nè l' ago, la chiusura è se non perfetta almeno sufficiente per rendere l' efflusso del mercurio molto lento (p. es. una goccia ogni minuto primo) ciò che è piuttosto vantaggioso che nocivo; si può del resto ottenere facilmente che la chiusura sia perfetta, bagnando l' ago con una poltiglia di smeriglio fino e facendolo ruotare nell' orifizio suddetto finchè le due parti consumandosi vengano a combaciare esattamente.

È utile inoltre e pressochè indispensabile che l'ago suddetto sia guidato nei suoi movimenti (altrimenti venendosi ad adattare nell'orifizio un po' di traverso facilmente lo rompe) e che inoltre funzioni da valvola che chiuda automaticamente l'orifizio quando il mercurio nel recipiente scende sotto un certo livello, evitando così che questo s'abbassi tanto da lasciar scoperta l'estremità del tubo *C* e permetta l'entrata dell'aria nella pompa, con proiezione di goccioline di mercurio in tutto il tubo *T*.

Questa valvola si costruisce facilmente fissando l'ago alla parte inferiore d'una bolla di vetro *N*, alla parte superiore della quale è fissata un'astina che scorre entro un tubo verticale *L* fissato alla parte superiore del tubo *C* (fig. V).



È bene che il peso della bolla sia di poco inferiore alla spinta del mercurio, e che essa sia zavorrata alla parte inferiore in modo che l'ago e l'astina rimangano verticali senza esercitar troppa pressione sul tubo che serve di guida, e che allorquando si abbassa il livello, abbassandosi la bolla l'ago vada per diritto nell'estremità del tubo *C*. Per regolare o far cessare l'efflusso del mercurio, il tubo *N* alla parte superiore è guarnito internamente di carta o stoffa, e dentro di esso può scorrere a sfregamento dolce un'astina, abbassando la quale si fa abbassare più o meno la bolla *N* e l'ago che serve di tappo.

Se il recipiente superiore che contiene il mercurio fosse un po' largo, una quantità non piccola di mercurio, cioè quella compresa fra il fondo e il livello al quale si chiude la valvola, rimarrebbe inattiva; quando si creda, p. es. per economia di mercurio, di evitar ciò, si potrà riempire il fondo del recipiente con gesso, lasciando in questo una cavità sufficiente per contenere la parte inferiore del tubo *C* fino alla base della bolla.

Riguardo alla rapidità con cui agiscono queste pompe, ritengo che essa non sia diversa da quella delle altre pompe di Sprengel, perchè la parte essenziale, il tubo *A*, è la stessa in tutte, solamente accoppiando parecchi tubi la rapidità aumenta in proporzione. La pompa agisce lentamente quando la pressione dell'aria che si aspira è grande, perchè tale pressione fa equilibrio al peso delle colonnette di mercurio le quali riescono separate da piccoli intervalli. È perciò utile, specialmente se si fa il vuoto in un tubo di molta capacità,

di produrre una discreta rarefazione per mezzo d'una pompa a stantuffo che si può far agire all'estremità del tubo *A*; in questo caso è comodo adattare a questa estremità con un tubetto di gomma un robinetto a tre vie, per poter porre la pompa di Sprengel prima in comunicazione colla pompa a stantuffo e poscia coll'atmosfera, allorchè è incominciato l'efflusso del mercurio.

Quando la rarefazione è un po' avanzata, le gocce di mercurio cadono senza fermarsi dalla sommità del tubo *A* fino al livello del mercurio, producendo così nelle pompe da me usate un'aspirazione di circa 5 cm^3 d'aria per ogni goccia di mercurio di circa 0,05 cm^3 di volume. Quindi 100 cm^3 di mercurio aspiravano $5 \times 20 \times 100$ $cm.^3$ d'aria, ossia 10 litri d'aria, e se le gocce si succedevano ad intervalli d'un secondo, in un minuto primo venivano aspirati circa 300 cm^3 d'aria. Così nei tubetti *T* di poca capacità, da me usati, bastavano 7 o 8 gocce di mercurio per far sparire la luce violetta dei tubi Geissler e far comparire i raggi catodici e i raggi Röntgen.

Un inconveniente che può esser d'ostacolo alla rapidità dell'evacuazione, è la tendenza del mercurio di formare strisciando sul vetro una vena sottile che produce goccioline di mercurio che potrebbero cadere senza aderire al tubo *A* e lasciare quindi sfuggire l'aria che dovrebbero rinchiudere nel tubo *A* e trascinare in basso. Si può rimediarvi in varî modi, specialmente nella pompa *I*, cioè modificando l'orifizio del tubo *C* nel tubo *B*, o disponendo entro il tubo *B* una piccola bacinella che arresti la vena, ma più sicuramente facendo sì che il tubo *A* alla parte superiore si restringa alquanto, affinchè le gocce non possano attraversarlo senza aderire alle pareti e trasformarsi in colonnette.

I tubi da me usati per la produzione dei raggi Röntgen fin dai primi tempi dopo la scoperta di essi, sono molto facili a costruire e modificare e danno ombre molto nette. Dapprima usavo tubetti d'assaggio *P*, di 6 a 8 mm. di diametro, cui saldavo lateralmente un tubo per la congiunzione colla pompa (fig. VI e VII) Il catodo era ritagliato da una lamina d'alluminio, in forma d'un dischetto con una coda; rendevo il dischetto concavo coll'estremità arrotondata d'una asta di ferro, ripiegavo la coda come appare nella figura, e la infiggevo attraverso un piccolo tappo di sovero che s'adattasse comodamente nel tubo *P*. Circondavo quindi la lista suddetta, dalla parte del disco con pezzetti o con uno strato di mastice, e mentre questo era solido, introducevo il tappo nel tubo *A* e riscaldavo questo lentamente in modo che il mastice fondesse e formasse uno strato omogeneo di 5 o 10 mm. sopra il tappo di sovero. La chiusura così è ottima, facile a fare e a disfare. L'anodo è fissato come vedesi nella figura. Per evitare che il vetro fondesse per l'azione dei raggi catodici, immergevo come han fatto altri l'estremità del tubo in una scatoletta di carta paraffinata piena d'acqua. Provai anche a far cadere i raggi catodici, invece che sul vetro, sopra lamine di spatofluoro, alluminio, utilizzando i raggi emessi anteriormente, ma non mi parve di trovarvi vantaggio.

Allorchè si generalizzò l'uso dei tubi focus, trasformai il tubo suddetto in tubo focus, collocando sul fondo una lamina ellittica di platino a 45° dall'asse, che fissavo in varî modi e fra gli altri con una goccia di smalto. (In mancanza di questo, Diakonoff consiglia ed io usai lo smalto delle spille che si trovano comunemente in commercio).

Costruii anche un tubo focus senza saldature dal quale ottenni buoni effetti come dagli altri (fig. VII).

Come mastice usai prima la ceralacca ordinaria, ed usando le pompe di Geissler avevo solo l'inconveniente di dover spesso rinnovare la rarefazione. Quando però volli usare le pompe di Sprengel, non ottenevo se non con gran difficoltà la rarefazione sufficiente; attribuivo ciò a difetto della pompa (o del vetro) che cercai di modificare per togliere la supposta imperfezione, mentre l'inconveniente stava in ciò che la ceralacca emetteva continuamente vapori; l'aria introdotta nella pompa era aspirata quasi istantaneamente, come appariva dalla colorazione delle scariche, ma rimaneva una sostanza che emetteva una luce bianca e che certamente proveniva dalla ceralacca. D'altronde la ceralacca non solo emette vapori, ma riscaldata bolle facilmente pur rimanendo sempre molto viscosa, per cui lascia luogo a dubbio sulla bontà della chiusura.

Usai in seguito colofonia resa meno fragile coll'aggiunta (mentre era fusa) di piccole quantità di olio d'oliva, oppure olio di ricino, o paraffina, o vasilina privata delle parti più volatili con un prolungato riscaldamento, o gomma elastica. Le ultime mescolanze sono le migliori; se si mescola gomma elastica è da notare che questa è quasi insolubile nella colofonia a meno che la temperatura sia così elevata da fondere la gomma, ed allora si può aggiungere una grande quantità di questa.

Tutte queste mescolanze hanno il pregio di poter essere riscaldate molto sopra il punto di fusione, senza che bollano, esse allora diventano fluidissime, penetrano per capillarità in tutti gl'interstizi, e solidificandosi formano una massa compatta, omogenea che guarentisce un'ottima chiusura. Le miscele con olio di ricino, vasilina condensata e paraffina hanno inoltre il vantaggio d'esser trasparenti e i possibili difetti divengono visibili. Occorre però avvertire che la quantità di olio di ricino ecc. deve essere molto piccola altrimenti la massa rimane plastica anche a temperatura ordinaria, e sotto una pressione continuata, come p. es. la pressione atmosferica, viene a cedere. Inoltre un eccesso specialmente di olio o di olio di ricino fa sì che il mastice nel vuoto produce bolle che distruggono l'omogeneità della massa.

Ho provato a privar la colofonia delle parti più volatili, scaldandola fortemente mentre facevo il vuoto con una pompa di Sprengel; l'effetto è stato nocivo, perchè s'è prodotta una sostanza più volatile che ha tappezzato l'interno della pompa e rese questa inservibile finchè non venne ripulita.

Ultimamente sostituii al mastice la lega di Wood, la quale certamente non emette vapori sensibili, operando del resto come per il mastice. Però sic-

come la lega non aderisce completamente al vetro, per essere più sicuro d'avere una buona chiusura, dopo che la lega era fusa, toglievo il tappo di sovero e versavo nello spazio che rimaneva vacante uno strato di mastice ben fuso. Una simile chiusura è così buona come quella ottenuta saldando vetro e platino, però non so se a lungo andare resista ai vapori di mercurio, che però nella durata d'un giorno non pare che producano il minimo effetto.

Un vantaggio di questi tubi, oltre alla facilità di costruzione, si ha nella rapidità colla quale vi si produce il vuoto; se il tubo non è umido, pochi minuti di aspirazione sono sufficienti perchè la pressione passi dalla pressione atmosferica a quella necessaria per ottenere i raggi Röntgen. Le ombre sono altresì molto nette e con essi tubi potei ottenere l'immagine netta senza traccia di diffrazione di un reticolo di fili di 0,05 mm. distanti pure 0,05 mm. essendo il reticolo ad ugual distanza (10 cm.) dalla lastra e dal tubo. L'intensità dei raggi era sufficiente per produrre sulla lastra fotografica un'immagine intensa delle dita in circa 5′, ma a causa della nettezza dei contorni l'immagine era completa anche con una durata molto minore.

Nelle condizioni in cui operavo, cioè con tubi chiusi con mastici diversi non era possibile ottenere le estreme rarefazioni, nè io lo tentai, perchè allora mi sarebbe stata necessaria un'azione più potente da parte del rocchetto. La rarefazione che ottenevo era tale che la resistenza del tubo era uguale a circa 15 mm. d'aria fra fili di 2 mm. di diametro. I raggi Röntgen così ottenuti erano perciò non molto penetranti e le ossa d'un braccio anche sottile risultavano appena visibili sia col crittoscopio che colle lastre fotografiche.

Fisica terrestre. — *Risultati delle determinazioni magnetiche in Sicilia, e cenni sulle perturbazioni nelle isole vulcaniche e nei dintorni dell'Etna.* Nota di Luigi Palazzo, presentata dal Socio Tacchini (1).

1. Nell'estate del 1890, dal direttore dell'Ufficio Centrale di Meteorologia, ebbi l'incarico di eseguire le determinazioni magnetiche in molti punti della costa sud-ovest della Sicilia e nei vicini isolotti, estendendole anche a Tunisi ed a Malta, mentre, contemporaneamente al mio lavoro, il prof. Chistoni dell'Università di Modena doveva fare il rilievo del restante territorio siculo. In attesa che veda presto la luce il volume XVIII degli *Annali dell'Ufficio centrale meteorologico e geodinamico*, contenente il resoconto completo e dettagliato delle misure da me fatte in Sicilia, credo intanto non inopportuno (conforme alla consuetudine già altre volte adottata) di comunicare all'Accademia i risultati definitivi delle misure stesse, riassumendoli nella tabella che segue.

(1) Presentata nella seduta del 7 novembre 1897.

Questi valori degli elementi magnetici, essendo stati ottenuti dal 10 luglio al 17 settembre 1890, possono, senz'altra riduzione e nel limite d'esattezza delle osservazioni, intendersi tutti quanti riferiti all'epoca media 1890,6.

Ed ora mi sia permesso di far alcune riflessioni sulla seguente tabella:

Luogo	Natura del suolo	Latitudine Nord	Longitudine Est da Greenwich	Declinazione occidentale	Inclinazione boreale	Intensità orizzontale
Palermo	Tufo calcareo e breccia conchigliare di età quaternaria . . .	38° 6′,1	13° 19′,9	10° 12′,6	53° 58′,5	0,25111
Ustica	Tufo vulcanico subacqueo	38. 42, 7	13. 11, 4	11. 18, 3	55. 11, 7	0,24622
Tunisi	Calcare miocenico . .	36. 50, 9	10. 12, 0	11. 15, 9	53. 4, 7	0,25466
Pantelleria *Arenella*	Liparite con cossyrite	36. 49, 4	11. 55, 8	10. 30, 7	54. 39, 2	0,24800
Pantelleria *Cuddie Bruciate*	Lapilli basaltici. . . .	36. 49, 4	11. 57, 4	11. 52, 8	55. 7, 4	0.24195
Trapani	Calcare compatto di epoca giurese. . . .	38. 1, 1	12. 33, 1	10. 30, 9	54. 1, 4	0,25082
Mazzara del Vallo	Breccia conchigliare con argille e sabbie del quaternario. . .	37. 38. 9	12. 36, 1	10. 31, 0	53 36, 7	0,25274
Sciacca	Argille azzurre del pliocene medio . . .	37. 29, 9	13. 6, 2	10. 10, 4	53. 27, 2	0,25328
Lampedusa . . .	Calcare magnesifero del piacentino . . .	35. 30, 0	12. 36, 5	10. 18, 6	51. 6, 2	0,26263
Linosa	Tufo vulcanico e lapilli pomicei	35. 51, 4	12. 51, 9	9. 55, 3	52. 24, 7	0,25970
Girgenti	Tufo calcareo e breccia conchigliare del pliocene superiore .	37. 18, 2	13. 35, 2	10. 4, 1	53. 9, 1	0,25465
Licata	Calcare ed argille sabbiose del miocene .	37. 6, 0	13. 56, 1	10. 2, 9	52. 52, 5	0,25593
Vittoria	Breccia conchigliare e sabbie gialle del pliocene superiore .	36. 56, 7	14. 32, 0	9. 35, 7	52. 49, 5	0,25657
Cozzo Spadaro .	Calcare ippuritico del cretaceo turoniano .	36. 41, 0	15. 8, 3	9. 3, 4	51. 41, 2	0,25760
Malta.	Calcare gialliccio di epoca terziaria . . .	35. 53, 3	14. 32, 0	9. 41, 1	51. 18, 4	0,26221

2. Nell'elenco dei luoghi figurano le tre isole di Ustica, Pantelleria e Linosa, che sono esclusivamente costituite da materiali vulcanici, e nelle quali pertanto (secondo l'esperienza acquistata già in altri lavori magnetici su ter-

ritorî di simil natura) erano da aspettarsi anomalie, più o meno sentite, di magnetismo terrestre. Per conseguenza, oltre al fare in uno o due determinati punti di ogni isola le misure complete ed assolute (comprendenti cioè la declinazione, l' inclinazione e l' intensità orizzontale, dedotta dalle osservazioni combinate di oscillazione e di deviazione), ho voluto intraprendere speciali misure, condotte con metodi più speditivi, in numerosi altri punti quà e là sparsi in quelle isole. Mi offriva opportunità di far ciò, la circostanza che, a motivo degli approdi settimanali dei piroscafi, io era tenuto nelle piccole isole ad un più lungo soggiorno che nelle altre stazioni di terraferma.

Appunto nella previsione di eventuali indagini sulle influenze perturbatrici dei terreni e delle rocce, avevo portato con me, come utile complemento agli altri soliti strumenti, anche un nuovo magnetometro, assai semplice, fatto costruire appositamente di dimensioni così ridotte, da esserne reso comodissimo il trasporto a mano in escursioni di campagna. Con questo strumento potei fare in molti punti la misura relativa dell' intensità orizzontale, ricavata mediante le oscillazioni, ed altresì numerose determinazioni abbastanza bene approssimate della declinazione assoluta, giacchè, osservando i passaggi del sole per riflessione su di un adatto specchietto, avevo modo di fissare la posizione del meridiano astronomico sul cerchio graduato orizzontale (1). Inoltre, sia nell' occasione della ricerca di un' area il meno possibilmonte perturbata, affine di sceglierla come luogo conveniente per le misure complete ed assolute, sia a scopo diretto d' indagine, molte osservazioni differenziali di declinazione furono istituite col mezzo del piccolo apparecchio, applicando il metodo detto *dei tre punti*; vale a dire, si studiava di quanto variasse la declinazione magnetica, quando si trasportava il magnetometro da uno ad altro punto sul terreno.

Di tutte queste misure ed esperienze fatte a riguardo delle perturbazioni magnetiche, non mi è consentito, per ristrettezza di spazio, di dare qui la relazione coi dovuti particolari; i quali invece troveranno sede più appropriata nella Memoria degli *Annali*, insieme a note geofisiche di diversa indole raccolte in quelle isole, tanto interessanti pel geologo. Perciò nella tabella, anche per Ustica, Pantelleria e Linosa, mi sono limitato a riferire i soli risultati ottenuti nelle stazioni principali, ossia nei luoghi in cui si effettuarono le determinazioni complete ed assolute; ed in quanto al resto, riassumerò brevemente i fatti osservati dicendo:

1) Che in nessun punto delle anzidette isole potè rinvenirsi un' area di terreno, dove le variazioni di declinazione non si rendessero sensibili anche per pochi metri di spostamento dell' apparato di misura. La variazione fu talora prossima ad un grado per la distanza di soli 10 metri; e ciò anche

(1) Per la descrizione particolareggiata della forma e dell'uso del piccolo magnetometro, veggasi la Memoria inserita a pag. 313-336, del vol. XV, parte 1ª, degli *Annali dell'Ufficio Centrale di Meteorologia.*

quando il sito scelto per le operazioni si presentava pianeggiante e regolare, senza sporgenze rocciose od accidentalità di superficie, alle quali sembrasse dover attribuire di preferenza un'azione modificatrice del campo magnetico terrestre (1).

2) Che i valori di tutti e tre gli elementi magnetici trovati nelle varie località delle isole, messi a riscontro coi valori normali (cioè con quelli che spetterebbero alle isole stesse, in ragione della loro posizione geografica, ed astraendo dalla speciale costituzione litologica), mostrano differenze estremamente capricciose, sia in grandezza e sia per il segno, e che non paiono essere legate da alcun rapporto colla postura relativa dei diversi punti di esperimento.

Per questi fatti sono indotto a pensare che i territorî vulcanici possono bensì offrire ampia materia di osservazioni sulle singolari proprietà magnetiche delle rocce d'eruzione; ma che scarso frutto raccoglierebbe colui che imprendesse a fare, nell'àmbito di un vulcano, misure sistematiche, in ispecie se assolute, coll'idea di pervenire ad una rappresentazione grafica della distribuzione del magnetismo in esso.

•

3. Servendomi dei dati delle mie misure, scritti nella precedente tabella, e di quelli ottenuti dal Chistoni, contemporaneamente a me, ma che assai prima dei miei poterono essere resi di pubblica ragione (2), ho cercato di abbozzare le curve magnetiche per la Sicilia. Nello schizzo fatto, che vale per l'epoca 1890,6, tracciai le isogone e le isocline di 30′ in 30′, e le isodiname della componente orizzontale per intervalli di 0,001 (C. G. S.).

Non potendo qui riprodurre la cartina, mi basterà far presenti alcune considerazioni ad essa relative, cioè:

1.ª (*Isogone*). L'isogona 10°30′, che taglia l'estremo lembo occidentale della Sicilia rasentando Trapani e Mazzara, conserva approssimativamente l'andamento tipico generale delle isogone in Italia, che è quello di una linea pressochè retta, alquanto inclinata sul meridiano geografico in modo da fare un piccolo azimut da nord verso est. E da siffatto andamento si scosta pure relativamente poco l'isogona 10°0′ (Cefalù, Licata); però essa, passato oltre Caltanissetta e nell'avvicinarsi alla costa meridionale, presenta una certa inflessione, come se fosse respinta ad ovest verso Girgenti. Ma la massima irregolarità è presentata dalla successiva isogona 9°30′, che si svolge lungo il lato orientale siculo, epperò nei pressi dell'Etna. Pur non avendo considerati nel disegno (per le ragioni sopra discusse al n. 2) i punti d'osservazione posti proprio sul vulcano (ed è superfluo aggiungere che altrettanto ho fatto per

(1) A Linosa, sperimentando a bella posta, prima in immediata vicinanza di un blocco isolato di lava basaltina, e poscia dieci metri più lontano, si manifestarono variazioni ammontanti perfino a 5° nella declinazione, ed a 0,05 unità C. G. S. nella componente orizzontale dell'intensità magnetica.

(2) V. nel vol. XI, parte 3ª, dei già citati *Annali*.

le isolette vulcaniche), ma avendo tracciata la linea solo in base ai dati delle vicine stazioni eseguite su terreno neutro, si trova che l' isogona 9°30′ tende in certo modo ad avviluppare il vulcano dalla parte di mezzogiorno; cioè essa, dopo aver girato intorno a Siracusa, si ripiega fortemente all' indentro dell' isola, ritornando verso nord ossia verso l' Etna fino all' altezza di Caltagirone; quivi inflettendosi una seconda volta, riprende l' andamento generale discendente a sud, che la guida a passare poco ad oriente di Malta. Anche l' isogona 9°0′, che rimane tutta quanta esterna all' isola, manifesta la medesima tendenza a ripiegarsi verso terra; essa infatti ne lambisce quasi l' estremità meridionale, avendo Cozzo Spadaro la declinazione 9°3′.

2.ª (*Isocline*). Queste, ad eccezione dell' isoclina più meridionale, posseggono un andamento assai uniforme; astraendo dai punti sull' Etna pei quali non è possibile alcun tracciamento di curve, si hanno le isocline 54°0′, 53°30′, 53°0′ e 52°30′ che corrono a un dipresso rettilinee da ovest ad est, leggermente inclinate sul parallelo. Anche le due fra di esse abbraccianti il distretto vulcanico dell' Etna, cioè la 53°30′ e la 53°0′, di cui la prima passa al nord e l' altra al sud del monte, subiscono deformazioni appena apprezzabili, consistenti nel fatto che, invece di mantenersi fra di loro parallele, diventano un tantino divergenti al loro passaggio sulla costa orientale. A questa regolarità quasi completa fa eccezione, come dissi, l' isoclina 52°0′ che è la più meridionale dell' isola; in causa del valor basso dell' inclinazione di Cozzo Spadaro, si è costretti a condurre la linea più a nord della direzione che essa normalmente dovrebbe tenere, perciò l' isoclina offre in quel punto una marcata inflessione. Quantunque la stazione di Cozzo Spadaro appartenga al novero di quelle fatte su suolo non vulcanico, non deve farsi punto meraviglia che tale località si riveli affetta da anomalie di magnetismo; si pensi infatti che, sottostante al banco di calcare ippuritico del faro di Cozzo Spadaro trovasi una formazione basaltica, di età antichissima, la quale riesce a giorno un poco più a nord, là dove sorge il paese di Pachino, edificato in parte sul basalto stesso. Del resto, questo basalto affiora altresì lungo la costiera di Porto Palo, di fronte all' isolotto di Capo Passero.

3.ª (*Isodinamiche*). Le linee di eguale componente orizzontale tengono sensibilmente la medesima orientazione delle isocline; ed anche per esse si nota qualche irregolarità, precisamente nel percorso intorno alla regione etnea. Così si vede che l' isodinamica 0,2520 (Mazzara, Corleone, Patti) s' inflette bruscamente verso sud in modo da discendere al disotto di Taormina, per poi sollevarsi nuovamente fino a toccare Messina.

Appare adunque fuor di dubbio che l' imponente massa eruttiva dell' Etna agisce a distanza nel senso di modificare, più o meno profondamente, le linee isomagnetiche. M' affretto però a soggiungere che tutte le cose testè dette intorno alle particolari deformazioni delle curve dovute al vulcano, non debbonsi intendere come assolutamente certe, ma si possono accettare solo in

via di semplice, prima approssimazione. Invero, colle poche misure ora fatte in luoghi della regione sicula orientale, siamo ancora ben lontani dall' avere un' idea esatta sul regime magnetico dei dintorni dell' Etna. Per conoscere a fondo la vera distribuzione del magnetismo in quei siti, bisognerebbe fare stazione in molti e molti punti opportunamente scelti tutto all' intorno del distretto etneo, fuori bensì dal terreno vulcanico, ma non molto lungi dal limite delle lave. Solo operando a questo modo, mentre si eviterebbero le perturbazioni *strettamente locali* che le rocce e le accidentalità del suolo vulcanico esercitano nell' immediata vicinanza degli strumenti di misura, si riuscirebbe a studiare ciò che chiamar si potrebbe l' *azione complessiva* esercitata dall' intera massa del vulcano sul campo magnetico della Terra (1).

4. In ultimo, ricordando che già sul finire del 1881 il prof. Chistoni aveva fatto un' altra breve serie di misure magnetiche in Sicilia, possiamo, per quelle poche città che sono comuni al rilevamento antico ed al nuovo, stabilire i confronti fra i risultati ottenuti nelle due epoche, e dedurre così valori ben attendibili per le variazioni secolari del magnetismo in Sicilia, nell' intervallo trascorso dal 1882,0 al 1890,6.

I risultati di questi confronti ed i valori delle variazioni per ciascun elemento sono compendiati nella seguente tabelletta.

Luogo	1882,0 (2)			1890,6			Variazioni per l' intervallo 1882,0 — 1890,6 nella		
	Declinazione	Inclinazione	Intensità orizzontale	Declinazione	Inclinazione	Intensità orizzontale	Declinazione	Inclinazione	Intensità orizzontale
Palermo	10° 47′	54° 8′	0,2494	10° 13′	53° 58′	0,2511	—34′	—10′	+0,0017
Trapani	11. 16	54. 19	0,2485	10. 31	54. 1	0,2508	—45	—18	+0,0023
Girgenti	11. 0	53. 22	0,2533	10. 4	53. 9	0,2547	—56	—13	+0,0014
Caltanissetta. . . .	10. 46	53. 28	0,2525	9. 57	53. 16	0,2535	—49	—12	+0,0010
Messina	10. 23	53. 53	0,2508	9. 25	53. 44	0,2518	—58	— 9	+0,0010
						Media delle variazioni . . .	—48′,4	—12′,4	+0,00148

(1) Ora appunto che il direttore Tacchini è riuscito a fare intraprendere, nel corrente anno, le determinazioni relative di gravità in Sicilia e sull' Etna, egli ha stimato conveniente di associare al lavoro della gravità anche quello dell' esplorazione magnetica dei dintorni dell' Etna, da condursi secondo le vedute ora esposte e con tutte le minuziosità da tale studio richieste; e fra pochi giorni io dovrò partire per intrapprendere la nuova campagna.

(2) I valori per il 1882,0 sono quelli che il Chistoni ha dati come definitivamente corretti nella Memoria del vol XI, parte 3ª (1889), degli *Annali di Meteorologia*. Avverto però che dal novero delle stazioni comuni alle due campagne del 1882,0 e del 1890,6 ho dovuto escludere Catania e Siracusa; la prima, perchè nell' antica campagna il Chistoni

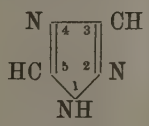
Se ora dividiamo le variazioni dell' intervallo per il numero 8,6 di anni trascorsi, otteniamo le variazioni annuali degli elementi magnetici in Sicilia, che sono in media:

nella declinazione . . . . . — 5',6
nell' inclinazione . . . . . — 1',4
nell' intensità orizzontale . . . . . + 0,000017.

Il segno — indica diminuzione del valore col crescere del tempo; ed i valori sopra scritti s' intendono valere per il decennio 1881-1891.

Cristallografia. — *Studio cristallografico di alcuni derivati del pirrodiazolo* (1). Nota del dott. Federico Millosevich, presentata dal Socio Struever.

Le sostanze descritte nella presente Nota sono state preparate dal dott. Andreocci (2) nel R. Istituto Chimico di Roma e derivano da un nucleo a 3 atomi di azoto, detto triazolo o pirrodiazolo, la cui formola razionale è la seguente:



Dei molti derivati favoritimi per lo studio cristallografico, sono descritti soltanto quelli che mi fu dato ottenere in cristalli belli o discretamente misurabili, molti di essi presentandosi anche dopo ripetute cristallizzazioni con solventi diversi in aggregati fibrosi o aciculari o in sottilissime laminette senza contorno definito.

---

aveva stabilito il punto d'osservazione quasi dentro la città, sopra la corrente di lava del 1669, mentre più recentemente egli ha operato a Bicocca, nella piana di Catania, fuori delle lave, per cui ben si comprende che le determinazioni delle due epoche non sono fra di loro comparabili; la seconda, perchè il luogo scelto dal Chistoni nel dicembre 1881, presso al convento dei Cappuccini di Siracusa, non appare scevro da influenze locali. Inoltre il valore della declinazione del 1882,0 a Trapani, che il Chistoni nella sua Memoria dà per 10°46', è stato da me corretto in 11°16', dopochè nel viaggio del 1890 ebbi l'occasione di ripetere, con metodo più rigoroso, la misura dell'azimut astronomico per il punto e la mira adoperati prima dal Chistoni.

(1) Lavoro eseguito nel Gabinetto di mineralogia della R.Università di Roma.

(2) Vedi « Il pirrodiazolo 2 . 4 ed i suoi derivati. Monografia di Americo Andreocci. » Estratto delle Memorie della *Società italiana delle Scienze* (detta dei XL), Serie 3ª, tomo XI. Roma 1897.

1. Fenil (1) metil (3) pirrodiazolone $C^9H^8ON^3$.

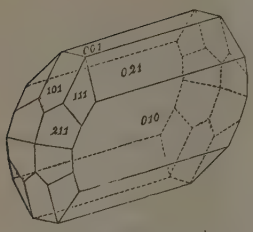


Fig. 1.

I cristalli ottenuti dall'etere acetico sono piccoli, laminari, trasparenti, di color leggermente giallognolo.

Sistema trimetrico.

$a : b : c = 0{,}90316 : 1 : 0{,}82879$.

Forme osservate:

(010) (001) (101) (021) (111) (211).

Combinazioni osservate:

1ª. (010) (111) (211) (021) molto frequente.

2ª. (010) (111) (211) (021) (001) (101) (v. fig. 1).

Angoli	n	Misurati		Calcolati	Differenze esp. — calc.
		medie	limiti		
001 : 101	11	42° 32′ 30″	42° 28′ — 42° 33′	—	—
101 : 111	14	31 24 30	31 20 — 31 27	—	—
001 : 021	10	58 52	58 49 — 58 59	58° 54′	— 2′
211 : 111	5	19 28 30	19 22 — 19 32	19 28 30″	0
010 : 211	4	68 24 30	68 23 — 68 26	68 22	2 30
211 : $2\bar{1}1$	1	43 11		43 15 30	— 4 30
211 : $2\bar{1}\bar{1}$	1	70 31		70 34 30	— 3 30
101 : $1\bar{1}\bar{1}$	1	94 15		94 12	3

L'aspetto dei cristalli è di piccole tavolette secondo il pinacoide (010) sempre sviluppatissimo.

Si riscontra una perfettissima sfaldatura parallelamente a (001).

Il piano degli assi ottici è ‖ (010) : la bisettrice acuta ⊥ (001).

Dispersione forte $\varrho < v$: doppia rifrazione negativa.

L'angolo apparente degli assi ottici nell'aria e per la luce rossa misurato su di una lamella di sfaldatura secondo (001) risultò di circa 64°.

2. Dimetil (2.3) fenil (1) pirrodiazolone $C^{10}H^{11}ON^3$.

I cristalli ottenuti dall'etere acetico sono leggermente giallognoli: si presentano aghiformi assai allungati e raramente ben terminati alle estremità. Perciò pochissimi si prestarono a misure complete e sempre poco esatte per l'estrema piccolezza delle faccie terminali.

Sistema trimetrico.

$a : b : c = 0{,}33373 : 1 : 1{,}16210$.

Forme osservate:

(100) (010) (011) (110) (210) (111).

Combinazioni osservate:

1ª. (100) (010) (011) (110) (111).

2ª. (100) (010) (011) (110) (111) (210) (v. fig. 2).

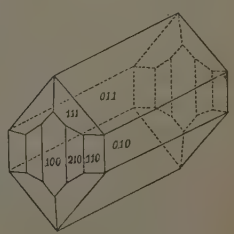


Fig. 2.

Angoli	n	Misurati		Calcolati	Differenze
		medie	limiti		esp. — calc.
100 : 110	6	18° 27′ 30″	18° 22′ — 18° 30′	—	—
010 : 011	6	40 42 30	40 41 — 40 46	—	—
010 : 111	2	72 18	72 10 — 72 26	72° 13′	5′
111 : 1$\bar{1}$1	3	35 24	35 17 — 35 30	35 34	— 10
111 : 110	1	15 9	—	15 14	— 5
100 : 210	4	9 29 30	9 27 — 9 33	9 28 30″	1
110 : 210	2	8 59	8 58 — 9 0	8 59	0

L'aspetto dei cristalli è di lunghi e fini aghi formati dal prisma (011) sviluppatissimo nel senso dell'asse x.

Non si presenta distinta sfaldatura.

Il piano degli assi ottici è parallelo a (010): la bisettrice acuta normale a (100).

Dispersione $\varrho < v$. Doppia rifrazione negativa.

3. Ossido del metil-fenil-pirrodiazolone $(C^9H^8N^3)^2O$.

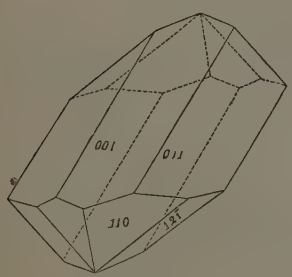


Fig. 3.

I cristalli incolori trasparenti bellissimi si ottengono facilmente da una soluzione in etere acetico, ed hanno l'aspetto di lamine allungate.

Sistema monoclino.

$a : b : c = 0{,}83455 : 1 : 0{,}45416 \quad \beta = 76° 50′$.

Forme osservate:

(001) (011) (110) ($\bar{1}$21).

Combinazione unica:

(001) (011) (110) ($\bar{1}$21) (v. fig. 3).

Angoli	n	Misurati		Calcolati	Differenze
		medie	limiti		esp. — calc.
001 : 011	10	39° 6′	39° 0′ — 39° 11′	—	—
110 : 01$\bar{1}$	10	84 38 30″	84 34 — 84 42	—	—
110 : 1$\bar{1}$0	6	47 42 30	47 40 — 47 46	—	—
011 : 110	1	77 46	—	77° 58′	— 12′
110 : 12$\bar{1}$	5	31 5	31 1 — 31 9	31 4	1
01$\bar{1}$: 12$\bar{1}$	6	53 32 30	53 28 — 53 38	53 34 30″	— 2
121 : 12$\bar{1}$	5	81° 40′	81° 35′ — 81° 43′	81 38 30	1 30″
00$\bar{1}$: 12$\bar{1}$	1	76 20	—	76 28 30	— 8 30

Si presentano assai sviluppati il pinacoide (001) e il clinodoma (011) sulle cui faccie si nota costantemente una striatura finissima parallelamente al loro spigolo di combinazione.

Sfaldatura non osservata.

Piano degli assi ottici parallelo al piano di simmetria.

Su di una lamina tagliata parallelamente al piano di simmetria, una direzione di massima estinzione fa un angolo di circa 25° (luce ordinaria) con lo spigolo [001 : 010] verso lo spigolo [010 : $\bar{1}10$].

4. Fenil (1) cloro (5) pirrodiazolo $C^8H^6ClN^3$.

Cristalli piccoli tabulari di color giallognolo ottenuti da una soluzione in ligroina.

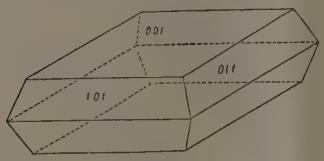


Fig. 4.

Sistema trimetrico.

$a : b : c = 1{,}83152 : 1 : 2{,}51395$.

Forme osservate:

(001) (011) (101)

sempre in una sola semplice combinazione (v. fig. 4).

Angoli	n	Misurati		Calcolati	Differenze
		medie	limiti		esp. — calc.
$101 : 10\bar{1}$	6	72° 9′	71° 49′ — 72° 15′	—	—
$011 : 01\bar{1}$	5	43 23	43 16 — 43 34	—	—
$101 : 011$	2	77 22	77 18 — 77 26	77° 26′	— 4′

I cristalli si presentano in forma di grandi lamine secondo il pinacoide (010) sempre marcatamente striato parallelamente agli spigoli dei due prismi (011) e (101).

Sfaldatura imperfetta $\parallel$ (001).

Piano degli assi ottici $\parallel$ (010) : bisettrice acuta $\perp$ (001).

Dispersione forte $\varrho > v$: doppia rifrazione positiva.

5. Fenil (1) cloro (3) pirrodiazolo $C^8H^6ClN^3$.

Isomero col composto precedente da cui differenzia solo per la posizione del cloro nel nucleo triazolico.

Con nessun solvente si ottennero cristalli atti a discrete misure goniometriche. Solo da una soluzione in etere acetico si ottennero delle lamine sottilissime, o più spesso dei fini e lunghi aghi incolori raramente terminati e sempre longitudinalmente striati.

Sopra alcuni di questi furono istituite delle misure che hanno peraltro un valore molto relativo.

Sistema trimetrico.

Il rapporto parametrico è:

$a : b : c = 0{,}42 \ldots : 1 : 0{,}70 \ldots$

Forme osservate:

(010) (001) (011) (101)

sempre in una sola combinazione (v. fig. 5ª).

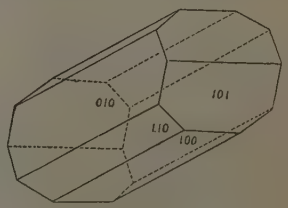


Fig. 5.

Gli angoli fondamentali approssimati sono i seguenti:

angolo $101 : 10\bar{1} = 62°$
» $011 : 0\bar{1}1 = 70°$

I cristalli sono talora laminari secondo (010): più spesso allungati nella direzione dell'asse x.

Non presentano distinta sfaldatura.

Il piano degli assi ottici è parallelo a (100). Bisettrice acuta $\perp$ (010). Dispersione $\varrho > v$. Doppia rifrazione positiva.

Riassumendo, per quanto inesatte ed approssimate sieno le misure istituite su questo composto causa la cattiva qualità dei cristalli, servono tuttavia a dimostrare all'evidenza la differenza che intercede fra esso ed il suo isomero precedentemente descritto nelle proprietà cristallografiche, e ad avvalorare così le conclusioni del chimico.

6. Fenil (1) metil (3) cloro (5) pirrodiazolo $C^9H^8ClN^3$.

Cristallizza facilmente da una soluzione in etere acetico: i cristalli sono piccoli incolori splendenti.

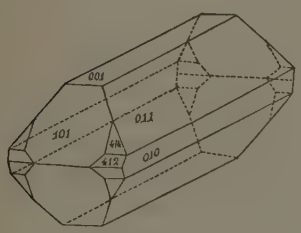


Fig. 6.

Sistema trimetrico.

$a : b : c = 1{,}46790 : 1 : 1{,}46414$.

Forme osservate:

(001) (010) (101) (011) (412) (414).

Combinazioni osservate:

1ª. (001) (010) (101) (011).

2ª. (001) (010) (101) (011) (412) (414) solo in alcuni cristalli (v. fig. 6ª).

Angoli	n	Misurati		Calcolati	Differenze esp. — calc.
		medie	limiti		
001 : 101	15	44° 55′ 30″	44° 48′ — 45° 1′	—	—
011 : 0$\bar{1}$1	12	111 20	111 8 — 111 28	—	—
101 : 011	1	66 30	—	66° 28′	2′
001 : 412	4	64 47	64 43 — 64 49	64 48	— 1
412 : 414	6	18 2 30	17 51 — 18 25	18 4	— 1 30″
101 : 414	1	14 27	—	14 31 30″	— 4 30
001 : 414	1	46 46	—	46 44	2

L'abito dei cristalli è variabilissimo: molte volte prismatici secondo (011) e (101): talora tabulari per maggior sviluppo del pinacoide (001). Subordinatamente e solo in qualche cristallo le piccolissime facciette delle 2 piramidi (412) e (414).

Non fu osservata sfaldatura distinta.

Il piano degli assi ottici è parallelo a (100): la bisettrice acuta normale a (010).

Dispersione forte $\varrho > v$. Doppia rifrazione positiva.

7. Fenil (1) bicloro (3.5) pirrodiazolo $C^8H^5Cl^2N^3$.

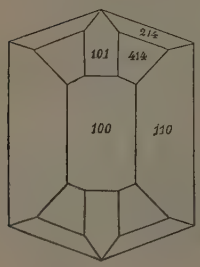


Fig. 7.

I cristalli limpidi, trasparenti, bellissimi, si ottengono facilmente da una soluzione in etere acetico.

Sistema trimetrico.

$a : b : c = 1{,}43792 : 1 : 1{,}46323$.

Forme osservate:

(100) (010) (110) (101) (414) (214).

Combinazioni osservate:

1ª. (100) (110) (101).

2ª. (100) (010) (110) (101) (414) (214) (v. fig. 7ª).

Angoli	n	Misurati: medie	Misurati: limiti	Calcolati	Differenze esp. — calc.
100 : 110	10	55° 11′	55° 2′ — 55° 17′	—	—
101 : 10$\bar{1}$	7	89 0	88 56 — 89 9	—	—
110 : 101	2	65 57	65 54 — 66 0	65° 58′	— 1′
414 : 414	3	87 18	87 10 — 87 21	87 24	— 6
414 : 100	2	46 20	46 18 — 46 22	46 18	2
414 : 101	3	14 17 30″	14 10 — 14 21	14 23	— 5 30″
414 : 010	2	75 41	75 38 — 75 44	75 37	4
214 : $\bar{2}$14	3	51 3 30	50 53 — 51 10	51 5	— 1 30
214 : 2$\bar{1}$4	1	36 1	—	36 7	— 6
414 : 214	2	18 6	18 1 — 18 11	18 9 30″	— 3 30

L'abito dei cristalli è variabile: da una soluzione si ottengono generalmente dapprima dei cristalli in cui i 2 prismi (110) (101) predominanti sono sviluppati soltanto da un lato, in modo da dare nell'assieme l'aspetto di una emipiramide, e in seguito dei piccoli cristalli tabulari secondo (100) con le forme (414) e (214) subordinate.

Non si è constatata sfaldatura distinta.

Il piano degli assi ottici è parallelo a (001): la bisettrice acuta $\perp$ (100).

Dispersione $\varrho > v$: doppia rifrazione positiva.

È degna di nota la grande somiglianza nella forma cristallina e nel rapporto parametrico fra questo composto e il fenil (1) metil (3) cloro (5) pirrodiazolo precedentemente descritto. Nei cristalli di ambedue predomina la combinazione di due prismi i cui angoli differiscono rispettivamente fra di loro di circa 1° soltanto: 89° 51′ e 111° 20′ per il fenilmetilcloropirrodiazolo e 89° 0′ e 110° 22′ per il fenilbicloropirrodiazolo: dai quali angoli derivano i 2 rapporti parametrici:

$$1{,}4679 : 1 : 1{,}4641$$
$$1{,}4632 : 1 : 1{,}4379 \ (^1).$$

(1) Si ha questo rapporto per il fenilbicloropirrodiazolo orientando il cristallo come nel fenilmetilcloropirrodiazolo, scambiando cioè gli assi x e z.

In ambedue i composti entrano talora in combinazione coi prismi 2 piramidi di ugual simbolo e con angoli molto vicini (si noti che il simbolo (214) della piramide del fenil bicloro pirrodiazolo diventa (412) orientando il cristallo come nel fenil metil cloro pirrodiazolo). Nè può sorgere il dubbio che si tratti nei due casi dello stesso composto:

1° perchè la differenza negli angoli dei 2 cristalli, sebbene non rilevante, non è tuttavia attribuibile a inesattezze di misura trattandosi di materiale abbastanza buono e non oscillando di più di 20′ i limiti delle osservazioni;

2° perchè l'orientazione ottica nei 2 cristalli è diversa: coincidono bensì i piani degli assi ottici quando i cristalli sieno egualmente orientati, ma non coincidono con gli stessi assi le bisettrici acute; e inoltre, sebbene per la piccolezza dei cristalli e la mancanza di lamelle di sfaldatura adatte non si sia potuto misurare l'angolo degli assi ottici, pure questo appare di gran lunga più ampio nel fenil bicloro pirrodiazolo che nel fenil metil cloro-pirrodiazolo;

3° perchè a togliere ogni dubbio furono di nuovo nei cristalli dei 2 composti verificati i punti di fusione, che risultarono di 84° per il fenil metil cloro pirrodiazolo e di 96° per il fenil bicloro pirrodiazolo.

Non resta dunque che a notare il fatto per lo meno strano che lo scambio di un cloro o di un metile a sostituire lo stesso atomo di idrogeno del nucleo triazolico non influisca ad alterare sensibilmente l'assetto cristallino delle molecole di esso nucleo: fenomeno questo di cui, come di molti altri consimili, arduo è tentare la spiegazione con gli elementi che allo stato attuale della scienza noi possediamo.

8. Iodio etilato di fenil (1) metil (3) pirrodiazolo $C^9H^9N^3 . C^2H^5I$.

I cristalli ottenuti da una soluzione in alcool e acqua sono piccoli, incolori, trasparenti: all'aria secca diventano subito opachi di un color bianco porcellana, prestandosi ancora sufficientemente a misure goniometriche, ma non ad indagini ottiche.

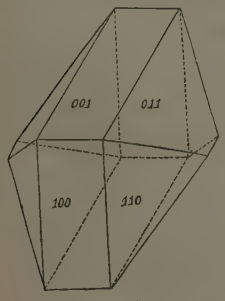


Fig. 8.

Sistema monoclino.

$a : b : c = 1{,}90237 : 1 : 1{,}09972$

$\beta = 68° 51'$

Forme osservate:

(100 (001) (110) (011) ($\bar{2}$01).

Combinazioni osservate:

1ª. (100) (001) (110) (011) (v. fig. 8).

2ª. (100) (001) (110) (011) ($\bar{2}$01) rarissima, osservata in un solo piccolo cristallo.

Angoli	n	Misurati		Calcolati	Differenze
		medie	limiti		esp. — calc.
100 : 001	8	68° 51′ 30″	68° 44′ — 68° 54′	—	—
100 : 110	8	60 35 30	60 27 — 60 41	—	—
001 : 011	9	45 43 30	45 39 — 45 47	—	—
100 : 011	1	75 20	—	75° 25′	— 5′
110 : 011	2	41 34	41 32 — 41 36	41 38	— 4
110 : 01$\bar{1}$	1	59 57	—	59 59 30″	— 2 30″
001 : $\bar{2}$01	1	61 49	—	61 36	13
$\bar{1}$00 : $\bar{2}$01	1	49 20	—	49 32 30	— 12 30

Generalmente i cristalli presentano sviluppate le forme dei due prismi, come nella fig. 7; in qualche raro cristallo soltanto l'abito è tabulare secondo (100) e in tal caso le faccie del prisma verticale sono ridottissime.

Non fu osservata sfaldatura.

Per la completa opacità dei cristalli non furono possibili indagini sulle proprietà ottiche.

Chimica. — *Preparazione del bicarbonato di carbonatotetramincobalto* (1). Nota di A. Miolati, presentata dal Socio S. Cannizzaro.

I sali di carbonatotetramincobalto $\left[\mathrm{Co}\begin{matrix}(NH_3)_4\\CO_3\end{matrix}\right]X$, furono preparati e studiati per la prima volta da Vortmann (2); più tardi il Jörgensen (3) li sottopose ad uno studio accurato, dando di ognuno l'esatta preparazione e descrivendone le proprietà principali. In questi sali il residuo dell'acido carbonico non si rivela con una soluzione neutra di cloruro di calcio; esso fa parte del radicale basico monovalente, che nella formola soprascritta fu messo tra parentesi. I sali di carbonatotetramincobalto appartengono alla cosidetta serie *violea*, a cui corrisponde una serie isomera la *prasea*, avente ambedue la formola generale di costituzione $\left[\mathrm{Co}\begin{matrix}(NH_3)_4\\X_2\end{matrix}\right]X$, la quale esprime che uno solo dei tre residui acidi, quello posto fuori della parentesi, è rivelato dai suoi reattivi caratteristici, mentre gli altri due fanno parte del residuo basico e non sono rivelati dai loro reattivi caratteristici, cioè si comportano come i gruppi cianogeno nei ferrocianuri.

(1) Lavoro eseguito nel R. Ist. Chimico dell'Università di Roma.

(2) Berichte der deut. chem. Gesellsch. X, 1451; XV, 1895; XXII, 2649.

(3) Zeit. f. anorg. Chemie II, 279.

Per la preparazione dei sali di carbonatotetramincobalto Jörgensen tratta un sale cobaltoso con ammoniaca e carbonato ammonico, in debite proporzioni, ossida la soluzione con una corrente d'aria, ed evapora poi il liquido rosso sanguigno risultante a piccolo volume aggiungendo frequentemente carbonato ammonico per impedire la scomposizione del sale. Dalla soluzione concentrata per raffreddamento o per aggiunta di alcool, si separa il sale di carbonatotetramincobalto corrispondente al sale cobaltoso da cui si è partiti. Con questo metodo il Jörgensen preparò direttamente il solfato, il nitrato, il cloruro, il bromuro e il joduro.

In occasione di alcune ricerche su composti ammoniacali del cobalto ebbi occasione di applicare questo metodo anche alla preparazione del fluoruro, finora sconosciuto, e ne ebbi buoni risultati, poichè ottenni facilmente il composto ricercato $\left[Co \begin{matrix} (NH_3)_4 \\ CO_3 \end{matrix} \right] Fl + {}_3H_2O$, che verrà descritto assieme ad altri composti, in un'altra occasione. Volendo però preparare il solfocianato corrispondente, ottenni un sale benissimo cristallizzato che con mia sorpresa non conteneva residui di acido solfocianico e che poi si è rivelato essere il *bicarbonato di carbonatotetramincobalto.*

Per la preparazione precipitai una soluzione di solfato cobaltoso con la quantità calcolata di solfocianato di bario e trattai poi la soluzione di solfocianato di cobalto così ottenuta, nello stesso modo come il Jörgensen consiglia di operare per preparare il solfato.

Ridotta a piccolo volume la soluzione che conteneva il sale tetraminico e, non cristallizzando nulla, aggiunsi ad essa alcole ordinario fino ad incipiente intorbidamento. Jörgensen precipita in questo modo il cloruro ed il nitrato. Il sale precipitato fu purificato sciogliendolo in poca acqua tepida e riprecipitandolo coll'alcole. Si ottennero così bellissimi prismetti rosso-cupi, brillanti, i quali non contenevano il residuo dell'acido solfocianico e che analizzati diedero risultati corrispondenti alla formola del bicarbonato di carbonatotetramincobalto.

Infatti:

1) 0,4247 gr. di sale diedero trattati a caldo con acido cloridrico diluito 0,1406 gr. di anidride carbonica corrispondenti a 0,19173 gr. di CO_3;

2) 0,3995 gr. di sale trattati nello stesso modo diedero 0,1323 gr. di CO_2 corrispondenti a 0,1804 gr. di CO_3;

3) 0,5274 gr. di sale trattati come sopra diedero 0,1742 gr. di CO_2 corrispondenti a 0,2375. gr. di Co_3;

4) 0,3706 gr. di sostanza evaporati con acido solforico concentrato, lasciarono un residuo di 0,2154 gr. di $Co\,SO_4$ contenente 0,08205 gr. di cobalto;

5) 0,4563 gr. di sale trattati con idrato potassico a caldo, diedero 0,1172 gr. di NH_3 raccolti sull'acido solforico decinormale.

Esprimendo i risultati analitici per cento, si ha:

	Calcolato per $\left[Co\ \frac{(NH_3)_4}{CO_3}\right]CO_3H + H_2O$	Trovato 1)	2)	3)	4)	5)
CO_3	= 45,07	45,12	45,16	45,04	—	—
Co	= 22,19	—	—	—	22,14	—
NH_3	= 25,62	—	—	—	—	25,49

Vortmann ha preparato per la prima volta questo composto, saturando una soluzione concentrata del carbonato neutro (che si ottiene indirettamente dal joduro e carbonato d'argento di fresco precipitato), con anidride carbonica e precipitando poi con alcole. Le proprietà del composto da me ottenuto combinano con quelle date dal Vortmann, solamente non posso confermare quanto questo autore dice riguardo al comportamento del composto ad elevata temperatura. Il Vortmann afferma che il sale perde nella stufa una molecola d'acqua; io ho invece trovato che il sale nella stufa ad acqua bollente (98°) si scompone lentamente e perde molto di più che la percentuale corrispondente ad una molecola d'acqua.

La formazione del bicarbonato di carbonatotetramincobalto in luogo del corrispondente solfocianato è a tutta prima alquanto strana.

Io credevo in principio che per l'azione prolungata dell'ammoniaca, prima a freddo nel trattamento ossidativo, poi a caldo nell'evaporazione con carbonato ammonico, il gruppo solfocianico fosse andato distrutto (1); ma la ricerca delle acque madri dimostrò che queste contenevano rilevantissime quantità di acido solfocianico.

Il residuo solfocianico non era andato dunque distrutto, ma era rimasto in soluzione. La causa della precipitazione del bicarbonato in luogo del solfocianato deve ricercarsi quindi nei rapporti di solubilità, nel medio acquoso-alcoolico, dei corpi contenuti in soluzione. I solfocianati sono in generale molto solubili non solo nell'acqua, ma anche nell'alcool, così p. es. il solfociato di potassio, d'ammonio, di bario. È possibile perciò che la stessa cosa valga anche per il solfocianato di carbonatotetramincobalto.

Ora nella soluzione acquosa, che venne precipitata coll'alcool, devesi ammettere la presenza dei joni $\left[Co\ \frac{(NH_3)_4}{CO_3}\right]'$, NH_4, SCN, CO_3, eventualmente anche CO_3H, oltre a molecole non dissociate ed a molecole d'ammoniaca.

L'aggiunta dell'alcool deve diminuire la dissociazione elettrolitica e determinare la formazione di quelle molecole non dissociate che nel medio acquoso-alcoolico sono meno solubili. Nel nostro caso le molecole meno solubili

(1) Cfr. Zeitsch. f. anorg. Chem. XV, 200.

erano quelle del bicarbonato, mentre nei casi in cui il Jörgensen ha operato similmente, erano quelle del nitrato e del cloruro.

Approfittai dell' occasione di avere il bicarbonato allo stato puro, e volli studiare il comportamento elettrolitico di esso. Le determinazioni di conducibilità elettrica furono fatte col metodo ordinario alla temperatura di 25°. I numeri ottenuti sono i seguenti:

v	μ	μ_∞
32	59,45	84,45
64	62,83	83,83
128	65,09	81,08
256	68,31	80,31
572	72,92	80,92
1024	79,18	85,18
	$\Delta_{1024-32} = 19,73$	$\mu_\infty = 82,6$

Il comportamento elettrolitico di questo sale è interessante. Esso non pare sia scomposto idroliticamente come risulta dai valori di μ_∞ che si calcolano dai valori di μ_v. La differenza tra le conducibilità a $v = 1024$ e $v = 32$ è di 19,73, cioè essa accennerebbe che nella soluzione acquosa esisterebbe il sale di un acido bibasico con una base monovalente; fondandosi appunto su tale risultato, furono calcolati i valori di μ_∞.

Per accordare il comportamento elettrolitico coi risultati analitici, bisognerebbe ammettere che in soluzione esistesse il pirocarbonato di carbonatotetramincobalto

$$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\CO_3\end{matrix}\right] - CO_2 - O - CO_2\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\CO_3\end{matrix}\right]$$

Un confronto col comportamento dei bicarbonati alcalini non è possibile di farlo, perchè la loro conducibilità elettrica non è stata determinata.

La preparazione del bicarbonato di carbonatotetramincobalto da me descritta può riuscire in qualche caso di una certa utilità, quando si tratti, p. es., di preparare sali della serie tetraminica, potendosi poi con un acido qualunque acido eliminare facilmente l'anidride carbonica.

Chimica. — *Sopra il comportamento elettrolitico di alcuni fluosali e fluossisali complessi.* Nota di A. Miolati e U. Alvisi, presentata dal Socio S. Cannizzaro.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Azione della potassa sull' epicloridrina in presenza degli alcooli.* Nota del dott. V. Zunino, presentata dal Socio Paternò.

Il metodo generalmente adoperato per la preparazione degli eteri della glicerina, è quello col quale Reboul preparò il bietilico ed il biisoamilico e Kischner il biallilico e che consiste nel fare agire i diversi alcoolati sodici sulla dicloridrina.

Con questo metodo però il rendimento è scarso e si ottengono prodotti secondarî.

M. Mencheutkine (Deuts. Ch. Ges. XII, 1882) nel suo studio sull' eterificazione degli alcooli ha dimostrato che il rendimento diminuisce sempre a misura che s' adoperano alcooli primarî, secondarî o terziarî.

Guidato da queste esperienze mi sono proposto di preparare gli eteri della glicerina per azione della potassa alcoolica sull' epicloridrina, ed infatti li ho ottenuti con il rendimento proporzionale all' alcool impiegato giusto l' esperienze di Mencheutkine.

Etere bietilico.

Si ottiene versando a freddo in proporzioni equimolecolari, l' epicloridrina in una soluzione al 10 % di KOH in alcool etilico; il liquido si riscalda fortemente si colora in giallo e si separa in KCl.

Eliminato l' eccesso di alcool, si ottiene per distillazione frazionata l' etere bietilico. Esso è un liquido incoloro mobile insolubile nell' acqua che bolle fra 190°-191. Densità 0,920 a 21°.

All' analisi diede i seguenti risultati:

gr. 0,3251 di sostanza fornirono gr. 0,6794 di CO_2 e gr. 0,0315 di H_2O: cioè per cento.

	trovato	calcolato per $C_7H_{16}O_3$
C	56,47	56,75
H	10,76	10,81

La determinazione del peso molecolare col metodo di Raoult, operando in soluzione benzolica, mi diede i seguenti risultati:

Concentraz.	abbassam. termometr.	coefficiente d' abbassam.	abbassam. molecol.	PM
1,0558	0,330	0,312	46,17	153
1,9969	0,600	0,300	44,40	147
4,3372	1,215	0,280	41,44	137

Questi risultati confermano la formola essendo il PM calcolato 148.

Etere bimetilico.

Questo composto fu ottenuto nelle stesse condizioni del precedente, adoperando alcool metilico invece dell'etilico. Bolle a 169°. La sua densità è e di 0,915 a 21°.

All'analisi:

gr. 0,3004 di sostanza fornirono gr. 0,5500 di CO_2 e 0,0269 di H_2O; cioè per cento:

	trovato	calcolato per $C_3H_{12}O_3$
C	49,93	50,00
H	9,93	10,00

La determinazione del peso molecolare in soluzione benzolica diede i seguenti risultati:

Concentraz.	abbassam. termometr.	coefficiente d'abbassam.	abbassam. molecol.	PM
1,1242	0,425	0,378	45,36	185
2,0413	0,715	0,350	42,00	171
4,0347	1,310	0,324	38,88	159
7,5689	2,175	0,287	34,44	140
12,8908	2,295	0,255	30,60	125
19,6078	4,570	0,238	29,96	114

Anche questi dati ne confermano la formola essendo il PM calcolato dell'etere bimetilico di 120.

Etere lipropilico.

Si ottiene nelle identiche condizioni dei precedenti, adoperando però alcool propilico; bolle a 215°-217°.

Il rendimento fu del 60 % circa.

All'analisi diede:

gr. 0,3822 di sostanza fornirono gr. 0,8642 di CO_2 e gr. 03849 di H_2O cioè per cento.

	trovato	calcolato per $C_6H_{20}O_3$
C	61,61	61,81
H	11,19	11,30

Etere diallilico.

Questo prodotto si ottenne adoperando alcole allilico nelle medesime condizioni dei precedenti. Esso bolle a 225°-227°, è incolore, insolubile nell'acqua e corrisponde perfettamente a quello preparato da Richner.

All' analisi gr. 0,2407 di sostanza diedero gr. 0,5499 di CO_2 e gr. 0,2004 di H_2O cioè per cento.

	trovato	calcolato per $C_9H_{16}O_9$
C	62,41	62,79
H	9,22	9,30

La sua densità alla temperatura di 21° è di 0,991.

Etere biisoamilico.

Anche questo fu preparato come gli altri sopra descritti, adoperando però alcool isoamilico. Bolle a 269°-270 ed è identico a quello preparato da Reboul.

L' analisi diede:

gr. 0,2762 di sostanza fornirono gr. 0,6914 di CO_2 e gr. 0,2552 di H_2O cioè per cento.

	trovato	calcolato per $C_{12}H_{24}O_5$
C	68,30	68,42
H	10,27	10,52

La sua densità a 21° è di 0,912.

PRESENTAZIONE DI LIBRI

Il Segretario Blaserna presenta le pubblicazioni giunte in dono segnalando quelle inviate dai Soci: Schiaparelli, Cocchi, Pincherle; e dai signori: Bashfort e Blasius. Presenta inoltre due volumi pubblicati dalle Università di Upsala e di Lund, in occasione del 25° anniversario dell' assunzione al trono del Re Oscar II.

CORRISPONDENZA

Ringraziano per le pubblicazioni ricevute:

La Società di scienze naturali di Emden; il Museo di zoologia comparata di Cambridge Mass.; il Museo nazionale di Buenos Aires; l' Università di Albany; il R. Osservatorio di Edinburgh.

Annunciano l' invio delle proprie pubblicazioni:

La Società di scienze naturali di Braunschweig; la Scuola politecnica di Berna; le Università di Freiburg, di Marburg e di Tokyo.

OPERE PERVENUTE IN DONO ALL'ACCADEMIA

presentate nella seduta del 5 dicembre 1897.

Barone G. — Les Biélides de 1895. Paris, 1897. 8°.

Bashforth F. — A mathematical treatise on the motion of projectiles foundet chiefly on the results of experiments made with the Author's Chronograph. London, 1873. 8°.

Id. — Tables of remaining velocity, time of flight and energy of various projectiles. London, 1871. 8°.

Berg C. — Memoria del Museo Nacional de Buenos Aires 1894-96. Buenos Aires, 1897. 8°.

Boccardo E. C. e *Baggi V.* — Trattato elementare completo di Geometria pratica, f.° 52. Torino, 1897. 8°.

Boegen E. — La Grotta di Corniale. Trieste, 1897. 8°.

Bonetti F. — Mammiferi fossili dell'Antico Lago del Mércure (Calabria). Microflora fossile. Catania, 1897. 4°.

Braunschweig im Jahre MDCCCXCVII. Festschrift den Theilnehmern an der LXIX Versammlung Deutscher Naturforscher und Aertze gewidmet von der Stadt Brunnschweig. Brunnschweig, 1897. 8°.

Brizzo G. B. — La durata dello splendore del Sole sull'orizzonte di Torino. Torino, 1896. 8°.

Burattini T. L. — Misura universale. W. Krakowie, 1897. 4°.

Burman E. O. — Bidrag till en Lefnadsteckning öfver Carl von Linné. V. VI. Upsala 1897, 8°.

Cocchi I. — Sulla necessità di analisi rigorose delle acque minerali e termali. Firenze, 1897. 8°.

D'Achiardi G. — Anomalie ottiche dell'Analcima di Montecatini in val di Cecina. Pisa, 1897. 8°.

Id. — Museo di mineralogia della R. Università di Cagliari. Roma, 1896. 8.

Id. — Museo mineralogico d'Iglesias. Roma, 1896. 8°.

D'Alfonso N. R. — Sensazioni vibratorie. Roma, 1897. 8°.

De Toni J. B. — Sylloge Algarum omnium hucusque cognitarum. Vol. IV Florideae. Patavii, 1897. 8°.

Dutto U. — Alcune ricerche calorimetriche su una marmotta. Recensione. Leipzig, 1897. 8°.

Fritsche H. — Observations magnétiques sur 509 lieux faites en Asie et en Europe pendant la période de 1867-1894. S^t. Pétersbourg, 1897. 8°.

Gaudry A. — La dentition des ancêtres des tapirs. Paris, 1897. 8°.

Id. — Le Congrès géologique international de S^t. Pétersbourg. Paris 1897. 4°.

Geijer R. — Upsala Universitet 1872-1897. Festskrift med anledning af Konung Oscar II^{s}. tjugofemårs regerings Jubileum den 18 sept. 1897. Upsala, 1897. 4°.

Lombardini L. — Sulla placenta. Pisa, 1897. 4°.

Lussana S. — A proposito della Nota del dott. Q. Campetti: « Della influenza della temperatura sulla velocità degli joni ». Firenze, 1897, 8°.

Id. — Sul calore specifico dei gas. Pisa, 1897. 8°.

Lussana S. e *Cinelli M.* — L'attrito interno e l'attrito elettrolitico. Siena, 1897. 8°.

Montanelli A. — La distruzione delle formiche. — La malattia delle violaccioche. Cortona, 1897, 8°.

Pincherle S. — Appunti di calcolo funzionale distributivo. Milano, 1897. 9°.

Id. — Mémoire sur le calcul fonctionnel distributif. Leipzig, 1897. 8°.

Porro F. — Osservazioni di stelle variabili eseguite a Torino e a Superga. Torino, 1896. 4°.

Schiaparelli G. V. — Rubra Canicula. Nuove considerazioni circa la mutazione di colore che si dice avvenuta in Sirio. Rovereto, 1897. 8°.

Schottelius M. — Denkschrift zur Einweihung des Hygienischen Instituts der Univ. Freiburg i B. am 9 Januar 1897. Freiburg 1897. 4°.

Talko-Hryncewicz J. de. — Le climat de Toïtzkossavsk-Kiakhta en rapport à l'hygiène. Irkutsk, 1897. 8°.

Tegner E. — Lunds Universitet 1872-1897. Festskrift med anledning af Hans Majestät Konung Oscar II^{s} regerings jubileum 1872-1897. Lund, 1897. 4°.

P. B.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 19 dicembre 1897.

A. Messedaglia Vicepresidente.

Il Vicepresidente Messedaglia, levatosi in piedi, legge la seguente commemorazione del compianto Presidente dell'Accademia, **Francesco Brioschi,** mancato ai vivi il 13 del corrente mese.

Egregi Colleghi!

Oggi è sotto un velo di lutto profondo, lutto nostro, della scienza, del paese, che s'apre questa nostra adunanza, che io dovrò pregarvi fra qualche momento di sciogliere, in ossequio agli angosciosi sentimenti da cui andiamo tutti compresi.

Vogliate solo consentire a me qualche breve parola di cordiale rimpianto e ricordo alla memoria dell' Uomo illustre che abbiamo così inopinatamente perduto, il Presidente dell'Accademia nostra, Prof. Sen. Brioschi, mancato il giorno 13 or ora trascorso, sullo scorcio de' suoi 73 anni, essendo egli nato il 22 decembre 1824.

Era entrato a far parte dell'Accademia sino dal 7 gennaio 1872, giusta l'originaria costituzione di essa, ampliata bentosto per iniziativa e merito di Quintino Sella, il quale con alto concetto, raccogliendo in intimo consorzio ed unità pressochè tutti i rami dello scibile, e dando vita a questa Classe delle scienze morali, storiche e filologiche, accanto all' altra consorella delle scienze fisiche, matematiche e naturali, ne preordinava il comune ufficio in modo corrispondente alle sorti rinnovellate, e qui in Roma compiute, della nazione.

E allorchè in un momento non men doloroso del presente, si è pur dovuto pensare al più degno fra noi che potesse raccogliere la preziosa eredità del Sella, e porgere sicuro affidamento di procedere con costante alacrità sulle orme da lui divisate, gli è sul nome già tanto illustre del Brioschi che venne

tosto a concordarsi, e poi in ogni successiva ricorrenza a ripetersi, con sempre maggior favore, il comune suffragio.

Eletto presidente dell'Accademia nel 1884, veniva poi confermato in tale ufficio pei tre quadrienni seguenti, nel 1888, 1892, 1896.

Era quale un faro luminoso, che succedeva a quello eccelso del Sella, e che anche al cospetto dei più reputati istituti congeneri d'altri paesi (a molti dei quali il Brioschi già andava o stava per andare egli medesimo ascritto), diveniva per noi nuova impromessa ed auspicio di viemaggior lustro, decoro ed autorità.

E noi tutti conosciamo quanto debba l'Accademia nostra alla sua intelligente e sagace iniziativa, nonchè alla saggia e solerte di lui gestione, altresì in circostanze talvolta difficili della nostra non mai troppo larga, e a quando travagliata economia.

Uomo di scienza nel più eminente significato della parola, matematico insigne, a niuno secondo, e che molti fra i più celebrati nostri si onorano di ricordare a proprio maestro, allo spirito originale e profondo della più astratta speculazione teoretica il Brioschi accoppiava, con mirabile chiaroveggenza, il senso corretto e preciso della realtà positiva;

Professore insuperato, per evidenza, castigatezza, opportunità e misura di concetto, di eloquio, di metodo;

Ordinatore e direttore di istituti d'insegnamento superiore, quali il Politecnico di Milano, che ben potea dirsi in lui stesso personificato, con altre scuole a quello consociate, e che ne pigliano qualità e ne risentono l'indirizzo, egli vi educava un'intera generazione di alunni, nei quali la elevata e forte cultura scientifica e professionale ridonda altresì a fattore massimo di nazionale prosperità, e che egli poi non cessava di curare e coadiuvare, con assidua sollecitudine, nella loro propria carriera;

Tempra (direi così) adamantina d'ingegno, per chiarezza, potenza di penetrazione e saldezza;

Carattere, temperamento morale altrettanto saldo, consistente ed energico, rigido puranco nella sua rettitudine, e tuttavia disposto, per ingenita bontà d'animo, ad equa indulgenza.

Ond'è pure che alla sua scuola, per entro all'ambiente da lui creato, com'ebbe non ha guari ad attestare uno dei più eletti fra i suoi discepoli, non si attingeva soltanto la scienza, ma anche il carattere e la dignità personale.

E come nella sfera della scienza e nell'àmbito della scuola, così nel più vasto campo della pubblica vita, venivano in pari tempo ad esplicarsi e ridursi ad atto il sapere e l'indefessa attività del Brioschi, uomo ad una volta, per eccellenza, di dottrina e d'azione; e con una intensità e perduranza di lavoro, da riuscire per poco meravigliosa: — sorretto pure qual egli era da una complessione fisica, che nella sua apparente esilità, in quella asciutta e slanciata di lui persona, racchiudeva però una vigoria mirabile di resistenza, qual di una fibra (se mi passate l'immagine) di acciaio schietto; e con essa

un'elasticità, e a quando una gaiezza di spirito, specie fra gl'intimi, o in amichevoli convegni, che le più serie preoccupazioni non riuscivano del tutto ad attutire, e faceva in lui un simpatico singolare contrasto coll' austerità dell'aspetto e l'abituale ritegno delle maniere.

Così non avesse egli troppo fidato da ultimo, con generosa imprevidenza, in quella sì tenace sua tempra, che oggi con tanto rammarico noi deploriamo così di subito infranta!

Ingente la mole del contributo dal Brioschi apportato, per funzioni e missioni diverse, e spesso le più importanti e gelose, con non mai stanca o deficiente operosità, oltrechè nel Senato del Regno, a cui apparteneva fino dal 1865, e dov'egli godeva di concorde ben dovuta considerazione ed autorità, in pressochè tutti i compartimenti dei pubblici servigi; in istituzioni od imprese di generale interesse; e segnatamente qui in Roma, quale Consigliere di Luogotenenza per l'Istruzione dopo il 20 settembre 1870;

Ingente purtroppo, alla medesima stregua, la lacuna che oggi lascia la dolorosa sua perdita, e che si durerà assai fatica a competentemente riempiere.

La scienza, in cotanta ressa e molteplicità d'incombenze, che lo tenevano in continuo movimento e incessante dispendio di sè, e a cui non pertanto il Brioschi, altresì per senso di vivo ed operoso patriottismo in lui radicato ed educato sino dalla prima giovinezza, faceasi coscienza di non mai ricusare, imparzialmente, il proprio concorso: — la scienza, dico, è però sempre rimasta il suo alto intatto ideale, lo spirito informatore dello stesso suo spirito, e insieme il rifugio inconcusso, e il conforto salutare nelle più penose vicissitudini della sua vita.

E Voi, Egregi Colleghi, in questo momento di sopraffazione dell'animo, vogliate pur compatire alla insufficienza di questi miei cenni, dettatimi oltrechè da ammirazione profonda, dall'affetto di antica amicizia, fattasi col lungo decorso degli anni ognor più salda ed intima; e spetterà poi ad altri, in più solenne plenaria adunanza, di tratteggiarci degnamente, con competenza pari all'alto subbietto, quell'eminente personalità: — doveroso, riconoscente tributo da parte dell'Accademia alla venerata memoria del compianto e indimenticabile suo Presidente.

Il Vicepresidente Messedaglia annuncia poscia che ai funerali del Presidente BRIOSCHI a Milano assistette una rappresentanza dell'Accademia formata dai Segretari Monaci e Tommasi-Crudeli, alla quale furono invitati ad unirsi gli Accademici residenti in Milano.

Lo stesso Vicepresidente invita il Segretario Monaci a dar comunicazioni delle lettere e dei telegrammi di condoglianze pervenuti all' Accademia da Soci e da Istituti scientifici.

Dopo questa comunicazione l'Accademia, in segno di lutto, levò la seduta.

MEMORIE E NOTE
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

pervenute all'Accademia per la seduta del 19 dicembre 1897.

Matematica. — *Sugli spazii a curvatura costante.* Nota del dott. Remigio Banal, presentata dal Socio Beltrami.

§ 1. Col nome di *spazii a curvatura costante* si sogliono indicare le due varietà a tre dimensioni, d'elemento lineare:

$$(1) \qquad ds^2 = \frac{dx^2 + dy^2 + dz^2}{\left(x^2 + y^2 + z^2 + \frac{1}{4a^2}\right)^2} \qquad (a = \text{cost.})$$

$$(2) \qquad ds^2 = \frac{a^2}{z^2}(dx^2 + dy^2 + dz^2) \qquad (a = \text{cost.})$$

a curvatura costante positiva la prima (spazio di Riemann), a curvatura costante negativa la seconda (spazio di Lobatschewsky). Ma questo nome appartiene altresì ad un'altra varietà, fin qui, ch'io mi sappia, non studiata, definita dall'aver due curvature eguali e costanti e la terza nulla; ad essa fu, per la prima volta dal mio maestro prof. Gregorio Ricci [1], assegnata per l'elemento lineare la forma

$$(3) \qquad ds^2 = d\alpha^2 + \frac{1}{c^2} + (d\theta^2 + \operatorname{sen}^2\theta\, d\chi^2) \qquad (c = \text{cost.})$$

e da me l'altra:

$$(4) \qquad ds^2 = \frac{dx^2 + dy^2 + dz^2}{c^2(x^2 + y^2 + z^2)}.$$

[1] Ricci, *Di un punto della teoria delle forme differenziali quadratiche ternarie;* Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, vol. V. In questa Memoria l'autore si propone di determinare le condizioni affinchè in una varietà a tre dimensioni esistano uno o più sistemi tripli ortogonali di superficie a due dimensioni intersecantisi secondo linee di curvatura della varietà stessa. Fra le varietà nelle quali esistono infiniti di tali sistemi, trovasi appunto quella d'elemento lineare (3). — In una mia Memoria, comparsa nell'annata 1896 degli Annali di Matematica pura e applicata, nella quale mi proposi di determinare tutte le varietà con due curvature eguali e la terza nulla, ritrovo la (3) e ne do qualche cenno.

Io mi propongo qui di constatare la sostanziale diversità geometrica fra questo, che io chiamo *spazio di Ricci* (1), e gli spazî di Riemann e di Lobatschewsky. Il punto saliente di tale diversità sta, a mio avviso, in ciò che mentre questi ultimi non sono deformabili, cioè sono solo suscettibili di moti rigidi nello spazio piano a quattro dimensioni che li contiene, avviene il contrario del primo, il quale ammette tante configurazioni, quante ne ammette nello spazio euclideo la sfera a due dimensioni; essendovi anzi corrispondenza univoca e reciproca fra ciascuna configurazione dell'uno e ciascuna dell'altra. Di ciò mi occupo nei primi sette paragrafi. Nell'ottavo stabilisco una estensione di queste proprietà ad un'altra classe di superficie ch'io ebbi occasione di studiare nella Memoria citata.

Meriterebbe di mettere in rilievo l'interesse che possono avere queste considerazioni sul problema, tanto importante e tanto poco studiato, della deformazione della sfera; ma ciò, che oltrepasserebbe i limiti e lo scopo di questo, spero poter fare in altro lavoro.

I.

La deformabilità degli spazî di Riemann e di Lobatschewsky.

§ 2. Affinchè una forma differenziale quadratica

$$\varphi = \sum_{1}^{3}{}_{rs} a_{rs}\, dx_r\, dx_s$$

a discriminante $|a|$ positivo, possa rappresentare l'elemento lineare di una varietà a tre dimensioni immersa nello spazio piano a quattro dimensioni, si richiede e basta che esista una seconda forma

$$\psi = \sum_{1}^{3}{}_{rs} b_{rs}\, dx_r\, dx_s$$

i cui coefficienti soddisfino alle equazioni algebriche

$$(A) \qquad |a| \cdot \alpha^{(rs)} = b_{r+1\,s+1}\, b_{r+2\,s+2} - b_{r+1\,s+2}\, b_{r+2\,s+1} \quad (2).$$

(1) Il Ricci dà a questa varietà il nome di *cilindro retto a tre dimensioni*. Certamente vi sono molte analogie tra essa e le superficie cilindriche a due dimensioni dello spazio euclideo; ma v'è una diversità sostanziale: la varietà (3) non è sviluppabile sullo spazio piano. Tale denominazione quindi converrebbe forse meglio ad una varietà con due curvature nulle e la terza costante. Cfr. anche Killing, *Die nicht-euklidischen Raumformen*, § 12. — Comunque ciò che importa è questo: la varietà (3) non è applicabile su alcuna delle varietà note. Ciò è sufficiente a stabilire l'interesse di queste ricerche.

(2) In questa formola e nelle successive considereremo come identici due indici che differiscano per un multiplo di 3.

e alle equazioni differenziali

(B) $$b_{rst} = b_{rts}$$

dove è posto

(5) $$|a| \cdot \alpha^{(rs)} = \frac{da_{r+1\,s+1\,,\,r+2}}{dx_{s+2}} - \frac{da_{r+1\,s+2\,,\,r+2}}{dx_{s+1}} + \\ + \sum_{hk} a^{(hk)} \left(a_{r+1\,s+2,h}\, a_{s+1\,r+2,k} - a_{r+1\,s+1,k}\, a_{r+2\,s+2,h}\right)$$

(6) $$a_{rs,t} = \tfrac{1}{2}\left(\frac{da_{rt}}{dx_s} + \frac{da_{st}}{dx_r} - \frac{da_{rs}}{dx_t}\right)$$

(7) $$b_{rst} = \frac{db_{rs}}{dx_t} - \sum_p a^{(pq)} \left(a_{rt,p}\, b_{sq} + a_{st,p}\, b_{rq}\right)$$

Le $\alpha^{(rs)}$ sono note col nome di *simboli di Riemann*, le $a_{rs,t}$ col nome di *simboli di Christoffel* relativi alla forma φ, e le b_{rst} sono le derivate covarianti (1) rispetto a φ degli elementi del sistema b_{rs}. Le (A) e (B) chiamansi *equazioni fondamentali* della varietà φ, e costituiscono la generalizzazione delle note equazioni di Gauss e di Mainardi-Codazzi.

Come per una superficie a due dimensioni, la geometria di una varietà a tre dimensioni è già perfettamente definita dall'espressione φ del suo elemento lineare. Tutte le proprietà di essa che non si alterano col deformarla, dipendono soltanto dai coefficienti di φ, e reciprocamente; la forma ψ interviene soltanto a determinare ciascuna delle configurazioni di cui la varietà è suscettibile. Ora è da notare come le equazioni (A) definiscano i coefficienti di ψ in funzione delle $\alpha^{(rs)}$, e quindi dei coefficienti di φ, in tutti i casi nei quali il determinante $|b|$ è diverso da zero. Quindi: *Una varietà a tre dimensioni, per cui il discriminante della seconda forma fondamentale sia diverso da zero, non ammette che un'unica configurazione.*

Un'interpretazione geometrica semplice e importante dell'annullarsi del determinante $|b|$ si ottiene considerando l'equazione

$$\begin{vmatrix} b_{11} + \omega a_{11} & b_{21} + \omega a_{21} & b_{31} + \omega a_{31} \\ b_{12} + \omega a_{12} & b_{22} + \omega a_{22} & b_{32} + \omega a_{32} \\ b_{13} + \omega a_{13} & b_{23} + \omega a_{23} & b_{33} + \omega a_{33} \end{vmatrix} = 0$$

le cui radici $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ rappresentano le tre curvature principali della varietà considerata. Sviluppandone il primo membro, la si ottiene sotto la forma:

$$\omega^3 + \omega^2 \sum_{1\,rs}^{3} a^{(rs)}\, b_{rs} + \omega \sum_{1\,rs}^{3} a_{rs}\, \alpha^{(rs)} + \frac{|b|}{|a|} = 0\,,$$

(1) V. Ricci, *Résumé de quelques travaux sur les systèmes* ecc. Bulletin de Sciences math., giugno 1892.

dalla quale si riconosce che i tre invarianti

$$\sum_{rs} a^{(rs)} b_{rs}\,; \quad \sum_{rs} a_{rs}\, \alpha^{(rs)}\,; \quad \frac{|b|}{|a|}$$

presi il primo ed il terzo con segno — e il secondo con segno +, rappresentano rispettivamente le quantità

$$\begin{aligned} &\omega_1 + \omega_2 + \omega_3 && (\textit{curvatura media}) \\ &\omega_1\omega_2 + \omega_1\omega_3 + \omega_2\omega_3 && (\textit{curvatura di Gauss}) \\ &\omega_1\omega_2\omega_3 && (\textit{curvatura totale}) \end{aligned}$$

della varietà considerata. Perciò, se si tien anche conto che l'espressione della curvatura di Gauss dipende soltanto dai coefficienti dell'elemento lineare, potrà dirsi che:

Affinchè una varietà a tre dimensioni sia deformabile, deve avere eguale a zero la curvatura totale. Verificata tale condizione, ogni sua deformata sarà pure a curvatura totale nulla, e conserverà in ogni punto per la curvatura di Gauss i valori che questa assume nei punti della varietà data.

Ma è noto che la condizione citata non è sufficiente. Della ricerca delle ulteriori condizioni che, nel caso generale, devono ancora essere soddisfatte, si occupa altro mio lavoro. Qui ci limiteremo ad esporre alcune considerazioni sulle varietà a curvatura costante nominate sopra.

§ 3. Premettiamo alcune formole che semplificheranno assai i calcoli successivi. Si consideri l'elemento lineare

$$ds^2 = \mathrm{H}^2(dx^2 + dy^2 + dz^2)$$

nel quale H indica una funzione di x_1, x_2, x_3 finita e diversa da zero assieme alle sue derivate prime e seconde. Proponiamoci di esprimere i simboli di Christoffel e di Riemann relativi a tale elemento per mezzo di queste derivate, nel modo più semplice. Eseguendo nei secondi membri delle (6) le sostituzioni

$$a_{rr} = \mathrm{H}^2\,; \quad a_{rs} = 0\,, \ (r \lesseqgtr s)\,,$$

otteniamo immediatamente per i simboli di Christoffel le espressioni seguenti:

$$a_{rs,t} = 0\,; \quad a_{rs,r} = -\,a_{rr,s} = \mathrm{H}\frac{d\mathrm{H}}{dx_s}\,; \quad a_{rr,r} = \mathrm{H}\frac{d\mathrm{H}}{dx_r}$$

con r, s, t distinti.

Partendoci dalle (5), osservando che

$$|a| = \mathrm{H}^6\,; \quad a^{(rr)} = \frac{1}{\mathrm{H}^2}\,; \quad a^{(rs)} = 0\,,$$

e giovandoci delle precedenti, giungiamo con facili calcoli alle seguenti espressioni per i simboli di Riemann:

$$H^6 \cdot \alpha^{(rr)} = -H\frac{d^2H}{dx_{r+1}^2} - H\frac{d^2H}{dx_{r+2}^2} - \left(\frac{dH}{dx_r}\right)^2 + \left(\frac{dH}{dx_{r+1}}\right)^2 + \left(\frac{dH}{dx_{r+2}}\right)^2$$

$$H^6 \cdot \alpha^{(rs)} = H\frac{d^2H}{dx_r\,dx_s} - 2H\frac{dH}{dx_r}\frac{dH}{dx_s}, \quad (r \leqq s)$$

e si riconosce facilmente che esse possono mettersi sotto la forma:

$$H^3\,\alpha^{(rr)} = \frac{d^2\,H^{-1}}{dx_{r+1}^2} + \frac{d^2\,H^{-1}}{dx_{r+2}^2} - H\sum_r\left(\frac{dH^{-1}}{dx_r}\right)^2$$

$$H^3\,\alpha^{(rs)} = -\frac{d^2\,H^{-1}}{dx_r\,dx_s}, \quad (r \leqq s).$$

che è la richiesta.

Cio premesso, calcoliamo per mezzo delle formole ora trovate i simboli di Riemann per gli elementi lineari (1), (2) e (4). Nei tre casi devesi fare in esse rispettivamente

$H^{-1} = x^2 + y^2 + z^2 + \frac{1}{4a^2}$ per lo spazio di Riemann;

$H^{-2} = \frac{z}{a}$ per lo spazio di Lobatschewsky;

$H^{-1} = c(x^2 + y^2 + z^2)^{\frac{1}{2}}$ per lo spazio di Ricci.

Eseguendo i calcoli troviamo:

$\alpha^{(rr)} = \frac{1}{a^2}\left(x^2 + y^2 + z^2 + \frac{1}{4a^2}\right)^2$; $\alpha^{(rs)} = 0$ per lo spazio di Riemann

$\alpha^{(rr)} = -\frac{1}{a^2}\frac{z^2}{a^2}$; $\alpha^{(rs)} = 0$ per lo spazio di Lobatschewsky

$\alpha^{(rr)} = c^4 x_r^2$; $\alpha^{(rs)} = c^4 x_r x_s$ per lo spazio di Ricci

dalle quali discende che il valore del determinante $|\alpha|$ è rispettivamente

$$\frac{1}{a^2}\left(x^2 + y^2\,z^2 + \frac{1}{4a^2}\right)^6; \quad -\frac{1}{a^6}\frac{z^6}{a^6}; \quad 0,$$

per le tre varietà considerate.

Se si considera ora che, come si deduce dalle (A), e da teoremi sui determinanti reciproci, l'annullarsi del determinante $|\alpha|$ trae con sè quello del determinante $|b|$ e inversamente, e se si ricorda un teorema del precedente paragrafo, potrà asserirsi che:

Lo spazio di Riemann e quello di Lobatschewsky non sono deformabili.

Essi non possono assumere dunque, senza uscire dallo spazio piano a quattro dimensioni che li contiene, che movimenti rigidi; e tali sono ad es. quei movimenti dello spazio di Riemann, già studiati da parecchi geometri (1), che sono noti col nome di *scorrimenti*, caratteristica dei quali è che tutti i punti, eseguito il movimento, hanno la medesima distanza dalle loro rispettive posizioni iniziali.

Per concludere sulla deformabilità dello spazio di Ricci, occorrono però ulteriori considerazioni, che formeranno oggetto dei paragrafi seguenti.

Notiamo ancora come dalle (A) si possano dedurre, per $|b|$ diverso da zero, le formole:

$$a^3 |\alpha| = |b|^2$$

$$|b| b_{rs} = |a|^2 (\alpha^{(r+1\, s+1)} \alpha^{(r+2\, s+2)} - \alpha^{(r+1\, s+2)} \alpha^{(r+2\, s+1)})$$

per mezzo delle quali si possono calcolare, per gli spazî di Riemann e di Lobatschewsky, le b_{rs} e conseguentemente le espressioni delle loro curvature totale e media, che risultano entrambe costanti e diverse da zero.

La curvatura di Gauss G invece, tanto per gli spazî di Riemann e di Lobatschewsky, come per quello di Ricci, si può avere calcolando l'invariante $\sum_{rs} a_{rs} \alpha^{(rs)}$ per mezzo delle espressioni delle $\alpha^{(rs)}$ testè ottenute. Così ad es. si trova subito che

Lo spazio di Ricci è a curvatura di Gauss costante e positiva $= c^2$.

Matematica. — *Sur les nombres transfinis de Mr. Veronese.* Nota di A. Schoenflies, presentata a nome del Socio Cremona.

1. Des études approfondies des nombres transfinis de Mr. Veronese m'avaient conduit au résultat que ces quantités ne permettent pas à tout égard la multiplication, ainsi qu'il n'existe pas pour eux la géometrie projective (2). Mr. Veronese, dans une Note qui vient de paraître (3), prétend que mon avis soit erroné; il dit que les quantités alléguées par moi ne font pas partie du système de ses nombres, et que, par cette raison, mes raisonnements ne touchent pas sa théorie. Cependant, il n'en a pas donné aucune démonstration (4).

Voici les remarques qu'il me faut y opposer. D'abord je pourrai citer Mr. Veronese contre lui-même; dans une Note des *Fondamenti* on trouve les mots suivants (5):

(1) V. p. es. Bianchi, *Sulle superficie a curvatura nulla in geometria ellittica.* Annali di Matematica pura e applicata, 1896.

(2) Jahresber. d. deutsch. Math. Vereinig. V, pag. 75.

(3) Questi Rendiconti (5), VI, pag. 161.

(4) Voir aussi § 4 de cette Note.

(5) *Fondamenti di geometria*, pag. XXVI della prefazione.

« I nostri numeri infiniti e infinitesimi sono in fondo numeri complessi « speciali con infinite unità, tali però che il prodotto di due di esse non si « esprime linearmente mediante le altre, e perciò per questi numeri vale il « teorema che se il prodotto di due di essi è nullo, deve esser tale anche « uno dei fattori, come vale pei numeri complessi ordinarî e pei quaternioni « di Hamilton ».

Mais je préfère donner, moi-même, une démonstration directe de *l'impossibilité de la multiplication.*

Mr. Veronese a maintenu que les nombres cités dans mon article (1) n'appartiennent pas à son système. Cette assertion quand'est-elle fondée? Elle le serait seulement, si Mr. Veronese pouvait démontrer qu'on n'arrive jamais aux quantités de mon article, *quelques fois qu'on soumette les nombres définis par lui aux opérations élémentaires de l'addition et de la multiplication.* Mais il n'est pas possible de donner une telle démonstration; au contraire il est bien facile de voir qu'on n'a besoin que des combinaisons très simples pour parvenir a mes quantités, en opérant avec les quantités contenues dans les *Fondamenti.* Voilà que je n'ai pas cru nécessaire d'en donner l' explication autrefois.

2. Pour bien faire comprendre mes raisonnements, je veux citer textuellement les théorèmes des *Fondamenti* dont il me faut m'occuper.

C'est d'abord le théorème du § 121e qui contient la possibilité de la multiplication:

§ 121e « I numeri reali finiti infiniti e infinitesimi fino all' ordine μ com- « presi tutti quelli i cui ordini sono finiti col numero μ, formano un gruppo « che si trasforma in sè medesimo mediante le operazioni fondamentali appli- « cate a due numeri qualunque del gruppo » (pag. 201).

La définition du nombre transfini μ se trouve à la pag. 107, je la fais suivre comme voici. Remarquons d'abord que Mr. Veronese a formé la série suivante des nombres finis ou infinis:

$$0, 1, 2 \ldots n \ldots \infty_1 - n, \ldots \infty_1 - 1, \infty_1, \infty_1 + 1, \ldots 2\infty_1 - 1, 2\infty_1, 2\infty_1 + 1, \ldots$$
$$\ldots n_1 \infty_1 \pm n_2, \ldots n_1 \infty_1^2 \pm n_2 \infty_1 \pm n_3 \ldots$$

et plus généralement les unités

$$\infty^{\infty_1} \ldots \infty_1^{\infty^2} \ldots \infty_1^{\infty^m} \ldots \infty_1^{\infty_1^{\infty_1}} \ldots;$$

et nous pouvons dire que μ est un nombre quelconque formé avec les unités nommées. (Voir page 101 et 107). C'est cette classe, qu'il nomme la classe (II), et il en dit:

(1) Voir § 3 de cette Note.

« Ogni numero di questa classe si può esprimere col simbolo:

$$Z = \omega_1^{\mu} n_1 + \cdots \pm \omega_1^{\mu-1} n_2 \pm \cdots \pm \omega_1^{m} n_{\mu-m+1} \pm \cdots \pm n_{\mu+1},$$

« ove $n_1, n_2, \ldots n_{\mu+1}$ sono numeri qualunque dati della classe I » — c'est à dire des nombres finis et entiers — « che possono essere tutti o in parte = 0 ; « μ è un numero di (I) o uno dei numeri infiniti di (II) ottenuti precedente- « mente dallo stesso simbolo Z ».

En second lieu je cite les passages qui contiennent la définition *arithmétique* des nombres transfinis mais finis, au moyen des unités fondamentales, c'est à dire des unités $\frac{1}{\omega_1}$, $\frac{1}{\omega_1^2}$ etc. Il y en a surtout deux. La première se trouve dans le § 103 où il est question de la construction de la « scala » en partageant les segments par moitié et qui voici:

« Così continuando si ottengono gli elementi della divisione assoluta « per metà nell'unità fondamentale $(A A_1)$ che saranno indicati dal simbolo:

$$Z = (A A_1)\left[\left(\frac{\alpha_1^{(0)}}{2} + \frac{\alpha_2^{(0)}}{2^2} + \cdots + \frac{\alpha_n^{(0)}}{2^n}\right) \pm \frac{m_1}{\omega_1}\left(\frac{\alpha_1^{(1)}}{2} + \cdots + \frac{\alpha_{n_1}^{(1)}}{2^{n_1}}\right) \pm \cdots\right.$$

$$\cdots \pm \frac{m_r}{\omega_1^r}\left(\frac{\alpha_1^{(r)}}{2} + \cdots + \frac{\alpha_{n_r}^{(r)}}{2^{n_r}}\right) + \cdots + \frac{m_{\omega_1 - r'}}{\omega_1^{\omega_1 - r'}}\left(\frac{\alpha_1^{(\omega_1 - r')}}{2} + \cdots + \frac{\alpha_{n_{\omega_1 - r'}}^{(\omega_1 - r')}}{2^{n_{\omega_1 - r'}}}\right) + \cdots$$

$$\left. \cdots + \frac{m_\mu}{\omega^\mu}\left(\frac{\alpha_1^{(\mu)}}{2} + \cdots + \frac{\alpha_{n_\mu}^{(\mu)}}{2^{n_\mu}}\right)\right],$$

« dove le α non sono tutte zero e sono numeri uguali a 0 e a 1, qualunque « sia n. S'intende che r e r' devono essere numeri finiti dati etc. » (pag. 155).

Ici les nombres n r et r' sont des nombres *finis* et *entiers*; mais pour avoir les nombres transfinis les *plus généraux* il faut que Mr. Veronese se *délivre de cette restriction*. En effet quelques pages plus tard, il donne la définition suivante:

« Def. I. Chiameremo elementi della divisione assoluta successiva per « metà di $(A A_1)$ quelli ottenuti colle regole precedenti dal simbolo Z, « quando μ è un numero dato qualunque della classe (II) [1] anche se le n « e le r sono infinite (∞) » (pag. 157).

En outre il me faut citer une partie du § 121 *d*:

[1] Cette classe est analogue à la classe (II) de Mr. Cantor.

« Ogni numero reale positivo (1) può essere rappresentato dal simbolo:

$$Z = \left(\frac{\alpha_1^{(0)}}{p} + \frac{\alpha_2^{(0)}}{p^2} + \cdots + \frac{\alpha_n^{(0)}}{p^n}\right) \pm \frac{m}{\infty_1}\left(\frac{\alpha_1^{(1)}}{p} + \cdots + \frac{\alpha_{n_1}^{(1)}}{p^{n_1}}\right) + \cdots$$

$$\pm \frac{m_r}{\infty_1^r}\left(\frac{\alpha_1^{(r)}}{p} + \cdots + \frac{\alpha_{n_r}^{(r)}}{p^{n_r}}\right) \pm \cdots \pm \frac{m_{\infty_1 - r_1}}{\infty^{\infty_1 - r_1}}\left(\frac{\alpha_1^{(\infty_1 - r_1)}}{p} + \cdots + \frac{\alpha_{n_{\infty_1 - r_1}}^{(\infty_1 - r_1)}}{p^{n_{\infty_1 - r_1}}}\right)$$

$$+ \cdots \frac{m_\mu}{\infty_1^\mu}\left(\frac{\alpha_1^{(\mu)}}{p} + \cdots + \frac{\alpha_{n_\mu}^{(\mu)}}{p^{n_\mu}}\right)$$

« ove p è un numero finito intero positivo qualunque, le α sono uguali a « $0, 1, 2 \ldots p-1$; le n e le r ecc. sono numeri interi positivi finiti dati « oppure infiniti ($n = \infty$) e μ è dato o infinito in senso assoluto ($\mu = \Omega$) » (pag. 199).

Il est bon de remarquer que les m sont toujours des nombres finis (voir p. e. pag. 107) et que Ω est analogue au premier nombre de la classe troisième de Mr. Cantor.

Enfin je cite un exemple donné par Mr. Veronese pour le théorème précédent. D'ailleurs c'est le *seul* exemple de ce genre contenu dans les *Fondamenti*; mais *il fera voir tout clairement comment les théorèmes et les nombres doivent être compris.* Cet exemple donne l'expression de $\frac{1}{\infty_1 - m}$ dans la forme Z, c'est à dire au moyen des unités $\frac{1}{\infty_1}$, $\frac{1}{\infty_1^2} \cdots \frac{1}{\infty_1^\mu}$, comme il suit (pag. 200):

$$\frac{1}{\infty_1 - m} = \left(\frac{1}{\infty_1} + \frac{m}{\infty_1^2} + \cdots + \frac{m^n}{\infty_1^{n+1}} + \cdots\right) + \left(\frac{m^{n-1}}{\infty_1 \infty_1^{-n}} + \frac{m^n}{\infty_1 \infty_1^{-n+1}} + \cdots\right.$$

$$\left. \cdots + \frac{m^{2n+1}}{\infty_1^{\infty_1}} + \cdots\right) + \cdots + \left(\frac{m^{n-1}}{\infty_1^{\mu - n}} + \frac{m^n}{\infty_1^{\mu - n+1}} + \cdots + \frac{m^{n+m_1+1}}{\infty_1^{\mu - n + m_1}} + \cdots\right)$$

$$\mu = \Omega .$$

Je remarque que nécessairement la seconde parenthèse doit contenir aussi les fractions aux dénominateurs $\infty_1^{\infty_1 - n-1}$, $\infty_1^{\infty_1 - n-2}$ ... etc.; sans cela il est impossible, comme le dit Mr. Veronese à l'endroit cité, que le produit du second membre par $\infty_1 - m$ donne le résultat $1 - \frac{m^{2n+2}}{\infty_1^\mu}$, si l'on profite des lois élémentaires de la multiplication et qu'on fait finir le second membre par le terme $\frac{m^{2n+1}}{\infty_1^\mu}$.

3. Je veux laisser toute critique de ces nombres et de ces théorèmes; je m'occupe seulement de démontrer le contenu de mon article.

(1) Il s'agit seulement des nombres entre 0 et 1.

Des passages des *Fondamenti* cités au-dessus, il s'ensuit immédiatement que

$$a_0 + \frac{a_1}{\infty_1} + \cdots + \frac{a_r}{\infty_1^r} + \cdots + \frac{a'_{r'}}{\infty_1^{\infty_1 - r'}} + \cdots + \frac{a'_0}{\infty_1^{\infty_1}}$$

est un nombre transfini, si les a_i sont des nombres finis et les r et r' des nombres finis et entiers toujours croissant. Nous multiplions ce nombre par $\infty_1^{\infty_1}$ et nous trouvons d'après les lois données par M. Veronese

$$a_0 \infty_1^{\infty_1} + a_1 \infty_1^{\infty_1 - 1} + \cdots + a_r \infty_1^{\infty_1 - r} + \cdots + a'_r \infty_1^{r'} + \cdots + a'_0 ;$$

enfin en faisant l'addition de ces deux nombres *nous aurons une quantité, qui ne permet pas la multiplication par une quantité pareille*, et dont j'ai parlé dans mon article. Voici les expositions de cet article qui s'y rattachent:

« Der Ausdruck

$$Z = a_n \infty^n + \cdots + a_1 \infty + a_0 + \frac{a'}{\infty} + \cdots + \frac{a^{(\nu)}}{\infty^\nu}$$

« stellt dann und nur dann eine bestimmte transfinite Zahl im Sinne Vero-
« nese's dar, wenn sich zu jedem gegebenen Index n oder ν der zugehörige
« Coefficient a_n resp. $a^{(\nu)}$ als gewöhnliche endliche positive oder negative
« Zahl bestimmt angeben läfst. Man sieht nun sofort, dafs Addition und
« Subtraction zweier bestimmter transfiniter Zahlen stets ausführbar sind, auch
« gelten die Gesetze der Addition resp. Subtraction ungeändert fort. Anders
« steht es jedoch mit der Multiplication, sobald die zu multiplicirenden Zahlen

$$A = \cdots a_n \infty^n + \cdots + a_1 \infty + a_0 + \frac{a'}{\infty} + \cdots + \frac{a^{(\nu)}}{\infty^\nu} + \cdots$$

$$B = \cdots b_m \infty^m + \cdots + b_1 \infty + b_0 + \frac{b'}{\infty} + \cdots + \frac{b^{(\mu)}}{\infty^\mu} + \cdots$$

« allgemein sind, d. h. nach beiden Seiten sich ins Unendliche erstrecken.
« An und für sich ist es natürlich gestattet, als Product von A und B eine
« Zahl

$$C = \cdots c_r \infty^r + \cdots + c_1 \infty + c_0 + \frac{c'}{\infty} + \cdots + \frac{c^{(\rho)}}{\infty^\rho} + \cdots$$

« so zu definiren, dafs man für jeden Coefficienten c_λ ein Bildungsgesetz ge-
« mäfs einer Functionalgleichung

$$c_\lambda = f_\lambda (a, b)$$

« statuirt und dieses Bildungsgesetz näher zu bestimmen sucht. Aber da dieses
« Gesetz doch für alle betrachteten transfiniten Zahlen das gleiche sein mufs,
« so mufs es auch gelten, wenn von den transfiniten Zahlen eine oder beide eine

« endliche Zahl von Gliedern haben oder sich nur nach einer Seite ins Unend-
« liche erstrecken. Das Multiplicationsgesetz kann daher kein anderes sein,
« als das triviale, wonach die Einheiten sich wie Potenzen multipliciren und
« die Zahlen selbst wie ganze Functionen dieser Einheiten. In Wirklichkeit
« ist dies auch das Gesetz, mit dem Veronese wie mit etwas selbstver-
« ständlichem operirt (vgl. z. B. § 93). Wenn nun aber die beiden Zahlen A
« und B mit unendlich vielen Einheiten gebildet sind und sich überdies
« nach beiden Seiten ins Unendliche erstrecken, so stellen sich die c_r durch
« ein Aggregat von unendlich vielen Producten $a_k b_l$ dar und könnnen
« daher nicht in der genannten Weise angegeben werden. Die Multiplica-
« tion ist daher innerhalb des zu Grunde gelegten Gebiets
« nicht allgemein ausführbar.

4. Je crois bien qu'on connaîtra clairement que les passages précédents de mon article cité sont tout à fait exactes; pour avoir les nombres les plus simples, j'ai laissé de côté les puissances $\infty_1 - r_1$ etc. D'ailleurs je remarque expressément que mes objections ne se sont jamais dirigées contre les considérations aussi subtiles qu'importantes que Mr. Veronese a publiées sur l'axiome d'Archimède. Ni mes objections ne touchent non plus les théorèmes réimprimés dans la Note dernière de Mr. Veronese; il est clair que ces théorèmes existent dans la même forme pour la théorie ordinaire du nombre irrationel. Mais *voilà que ces théorèmes ne prouvent rien pour la question si les nombres transfinis permettent la multiplication* ou si Mr. Veronese en a donné une preuve.

Dans le passage cité de mon article j'ai dit qu'il est bien permis d'introduire le produit A B comme un nombre en définissant directement le nombre C par l'équation $C = AB$. Voilà le sens qu'il faut aussi attribuer au passage cité en haut (1) où Mr. Veronese définit les nombres transfinis comme des nombres complexes à unités infinies. En effet, soit pour $i = 1,2 \ldots n \ldots$.

$$A = \Sigma \alpha_i e_i , \quad B = \Sigma \beta_i e_i$$

et posons

$$C = AB = \Sigma \alpha_i \beta_k e_i e_k .$$

Si maintenant nous supposons, qu'il soit toujours $e_i e_k = e^1_{\iota}$. où e^1_{ι} est une unité nouvelle, il est clair que de l'équation $C = 0$ il s'ensuit $A = 0$ ou $B = 0$. Mais il faut dire qu'un nombre C introduit comme voici, existe en soi-même seulement par raison de notre *volonté*; au moins il n'est pas possible de le comparer aux autres nombres et de le soumettre aux lois du calcul.

5. Qu'il me soit permis, d'ajouter encore une remarque sur la démonstration du théorème § 121e, cité en haut. Dans les *Fondamenti* on en est

(1) Voir § 1 de cette Note.

renvoyé à la démonstration d'un théorème pareil du § 93e. Mais à cet endroit Mr. Veronese dit seulement que pour les produits en question on peut fixer *l'ordre* de l'infini, tandis que l'existence du produit s'entend de soi-même. Aussi dans les autres démonstrations du § 93, l'existence de la somme ou du produit est toujours soutenue par ce seul raisonnement que l'operation avec des segments géométriques donne nécessairement un segment géométrique. Par exemple, pour dériver la loi distributive, il se trouve le passage suivant:

« Se si ha un numero determinato di (II), cioè

$$(1) \qquad \infty_1^{\mu} n_1 + \infty_1^{\mu-1} n_2 \pm \infty_1^{\mu-m} n_m \pm \cdots \pm \infty_1^2 n_{\mu-1} \pm \infty_1 n_{\mu} \pm n_{\mu+1}$$

« e lo si moltiplica per un numero η, ciò significa che il numero (1) si somma « η volte » (pag. 121).

Ici η peut être un nombre transfini, par exemple un nombre de la même forme que (1). Il va sans dire *qu'un tel procédé ne peut pas servir de fondement suffisant pour le calcul.*

On peut demander pourquoi les nombres transfinis de Mr. Cantor permettent la multiplication, tandis que les nombres de Veronese n'en ont pas. La cause en est le symbole $\infty - m$, introduit par Mr. Veronese et — il faut le dire — nécessairement démandé par sa définition de la droite. La même chose forme la différence entre les nombres de Veronese et ceux de Mr. Levi Civita. Aussi la même chose donne-t-elle la raison pourquoi chez Veronese *toutes les lois* de la multiplication continueraient à valoir, tandis que les types d'ordres « (Ordnungstypen) » de Mr. Cantor obéissent seulement aux lois associatives.

Fisica. — *La magnetizzazione dell' argilla colla cottura in relazione colle ipotesi sulla fabbricazione del vasellame nero etrusco.* Nota del dott. G. Folgheraiter, presentata dal Socio Blaserna.

È noto, che l'argilla naturale non è punto magnetica, od almeno lo è tanto poco, che avvicinata ad un piccolo ago calamitato liberamente sospeso ad un lungo e sottilissimo filo senza torsione (di cui si possano vedere le deviazioni dalla posizione normale con cannocchiale e scala), non esercita su di esso alcuna sensibile azione. Anche dopochè l'argilla naturale è stata collocata in un energico campo magnetico uniforme, non mostra alcuna azione sull'ago. Invece se l'argilla viene riscaldata ad elevata temperatura, essa diventa una calamita permanente ed in molti casi anche abbastanza forte: di più essa perde la sua plasticità, ed ha luogo la dissociazione del suo carbonato di calce ecc.

Ho cercato di determinare per alcune specie d'argilla la temperatura, alla quale esse incominciano ad essere sensibilmente magnetiche, allo scopo di portare un po' di luce su una questione, che ancora si agita presso gli archeologi, e che non è stata peranco completamente risoluta: si tratta di stabilire, quanto siano plausibili in base alle proprietà fisiche dell'argilla alcune ipotesi fatte sul processo tenuto dagli antichi vasai per annerire, i vasi conosciuti col nome. generico di buccheri etruschi.

Questa specie di vasi è fatta di argilla figulina annerita con del carbone, come risulta dalle analisi chimiche. La superficie esterna è per lo più lucida, e si crede, che per renderla tale sia stata spalmata di cera o resina senza miscela di alcun colore per non coprire quello del fondo del vaso. Se si rompe un bucchero, e si esamina la frattura, si scorge che il colore nero talvolta è penetrato in tutta la massa in modo uniforme, talvolta invece dall'esterno all'interno si passa da una colorazione nera al bruno ed al grigio. Aggiungerò, che tutti i buccheri sono magnetizzati con magnetismo permanente, e che lasciati anche per lungo tempo nell'acqua, l'argilla non si spappola. Di rado cogli acidi danno sviluppo di anidride carbonica.

Le ipotesi fatte sul modo di preparare e cuocere l'argilla, perchè dopo la cottura essa rimanesse così intimamente mescolata al carbone, si possono raggruppare nelle tre seguenti:

1° Che esistesse dell'argilla naturale speciale, colla quale venivano lavorati tali vasi.

2° Che nella preparazione della pasta fosse stato mescolato all'argilla del carbone triturato o del nero fumo, e che i vasi fossero stati cotti a temperatura poco elevata, affinchè non bruciasse il carbone.

3° Che gli oggetti siano stati anneriti dopo la loro foggiatura, o anche dopo la loro cottura, collocandoli in recipienti chiusi con del carbone o legna, talvolta pure spalmati od imbevuti di sostanze organiche, e riscaldando i recipienti ad alta temperatura.

I. Alla prima ipotesi chiaramente risponde il comm. Barnabei (1), che non è vero, che esista argilla speciale con cui si fabbrichi il bucchero: e l'esperienza gli dà completamente ragione, perchè se i buccheri vengono portati solo a 380° perdono il nero, mentre, come vedremo in seguito, l'argilla diventa magnetica ad una temperatura più alta.

II. La seconda ipotesi è fondata, si può dire esclusivamente, sui risultati delle analisi chimiche fatte sui buccheri e sul fatto, che se si ricuociono questi vasi nelle nostre fornaci, acquistano il colore rosso laterizio (2).

(1) F. Barnabei, *Dei fittili scoperti nella necropoli di Narce*. Monumenti antichi vol. IV, 1894, pag. 293.

(2) F. Barnabei, opera citata, pag. 296.

È bensì vero, che l'analisi chimica ha dimostrato, che la sostanza colorante dei buccheri è carbone (1), ma il fatto che questi ad alta temperatura perdono la sostanza colorante, non può da se solo nè convalidare l'ipotesi nè invalidarla: bisogna invece determinare la temperatura, alla quale deve necessariamente essere stata portata l'argilla per acquistare le proprietà magnetiche, che ora possiede, e per perdere la sua plasticità naturale. Ora se il carbone dei buccheri brucia a temperatura più bassa di quella necessaria, perchè essi abbiano potuto acquistare tali proprietà, l'ipotesi evidentemente cade; se invece l'argilla perde la sua plasticità, e diventa magnetica prima ancora, che sia raggiunta la temperatura di combustione del carbone, l'ipotesi può essere ancora sostenuta.

Ho cercato di risolvere questa questione facendo delle opportune esperienze. A tal uopo mi sono procurato tre diverse qualità di argilla: una proviene dalla Valle dell'Inferno dietro il Vaticano, ed è assai ricca di carbonato di calce; le altre da due diverse cave poste nella località detta Poggio dell'Ovo a tre chilometri da Corneto sulla strada provinciale per Toscanella. Esse furono con cura spappolate nell'acqua, levigate ed asciugate lentamente fino a formare la pasta atta alla foggiatura degli oggetti. Ad una porzione di ciascuna delle tre specie, mentre ancora si trovava allo stato di emulsione, ho aggiunto e mescolato del nero fumo in modo, che la pasta è divenuta completamente ed uniformemente annerita. Mi preparai in seguito sia colle argille naturali, sia con quelle annerite dei cilindri cavi alti da 50 a 55 mm., del diametro di mm. 60 circa e dello spessore di 5 mm.; di più feci anche dei sottili bastoncini parte anneriti, parte no, che mi dovevano servire, dirò così, per gli assaggi, per vedere cioè, come alle varie temperature veniva modificata la plasticità, come era il carbone distribuito nell'interno della massa ecc.

L'intensità magnetica venne misurata dalla deviazione, che gli oggetti producevano sopra un ago calamitato a cui erano avvicinati; il processo, le norme e le precauzioni usate furono di già descritte in una mia Nota (2). Devo qui solo avvertire, che gli oggetti furono sempre tenuti durante la cottura col loro asse parallelo alla direzione del campo magnetico terrestre, in modo, che l'intensità magnetica risultasse eguale in tutti i punti attorno la periferia delle due basi.

Per riscaldare i cilindri ad una determinata temperatura e per ottenere un uniforme riscaldamento collocai entro un forno (3) un recipiente cilindrico

(1) Alex. Brongniart, *Traité des arts céramiques ou des poteries*, 3ª edizione, vol. I, pag. 414, Paris 1877. A. Klitsche de la Grange, *Sulla tecnologia del vasellame nero degli antichi*, lettera al comm. W. Helbig, Roma, Tip. I. Artero, 1884.

(2) Vedi questi Rendiconti. Vol. V, 2° sem. 1896, pag. 131.

(3) Queste ricerche furono eseguite nell'Istituto fisico della R. Università di Roma con un forno Perrot già descritto in questi Rendiconti, vol. V, 2° sem. 1896, pag. 129.

di rame riempito d'arena silicea pura, e vi disposi dentro gli oggetti in modo, che fossero completamente coperti: di più mediante reti di ferro poste in fondo al forno impediva, che il bagno a sabbia venisse direttamente avvolto dalle fiamme. Il riscaldamento così era più lento ma più uniforme, e regolando opportunamente la fiamma ho potuto mantenere entro il bagno la temperatura voluta abbastanza costante per parecchie ore.

La temperatura fu determinata in due modi diversi: per mezzo di termometri e per mezzo di una pinzetta termoelettrica platino-palladio: aveva a mia disposizione un termometro a mercurio Golaz colla scala fino a 350° ed un termometro di Baly e Charley colla graduazione da + 100° a + 600°. Ho avuto così il mezzo di controllare il secondo coll'aiuto del primo fino alla temperatura di 300° e più. La pinzetta termoelettrica fu graduata fino a 300° col termometro di Golaz e a temperature più alte col mezzo del punto di fusione di alcuni metalli (1).

Ecco ora il processo tenuto nelle mie ricerche: tutti i cilindri furono avvicinati al magnetometro, il quale non subì alcuna deviazione sensibile. Però, perchè non possa sorgere il dubbio, se anche nell'argilla non cotta esista della sostanza magnetica ma disorientata, ho creduto opportuno di collocare gli oggetti in un campo magnetico capace di produrne l'orientazione (2): ma anche dopo averne subìto per 2′ l'azione magnetica essi si mostrarono privi affatto di magnetismo.

I cilindri furono in seguito riscaldati e tenuti per tutto un giorno alla temperatura di circa 250°: lasciati raffreddare ed avvicinati al magnetometro non mostrarono traccia di magnetismo, e diedero lo stesso risultato anche dopo avere subìto l'azione magnetizzante della spirale. Messi nell'acqua dei

(1) Nella determinazione di alte temperature si possono commettere degli errori abbastanza grandi sia per le indicazioni inesatte dei termometri, sia per l'incertezza che regna sul punto di fusione di metalli, che contengono sempre delle impurità, anche se provengono dai più accreditati laboratorî chimici. Ma gli errori nel valore della temperatura non hanno nel caso mio alcuna influenza sull'esattezza delle conclusioni, perchè qui si tratta di studiare una serie di fenomeni di natura affatto diversa, ma dipendenti tutti dal riscaldamento, e di vedere quali di essi si manifestino e quali no a determinate temperature: piuttosto è importante, che la temperatura rimanga costante per un tempo lungo per avere la certezza, che tutta la massa degli oggetti si trovi nelle medesime condizioni termiche, e che i varî fenomeni concomitanti abbiano avuto tutto il tempo necessario per prodursi.

(2) Il campo magnetizzante era prodotto da una corrente elettrica, che circolava per una spirale di filo di rame: questa era a due strati, con dieci spire per centimetro e per strato e lunga circa cm. 20, più del triplo cioè della lunghezza dei cilindri d'argilla. La corrente adoperata fu di 27 ampère, per cui l'intensità del campo era 678 unità C. G. S. (ossia circa 1500 volte l'intensità totale del campo magnetico terrestre), di gran lunga superiore a quella necessaria per orientare e magnetizzare la sostanza magnetica dell'argilla, perchè con una corrente di soli 10 ampère ho potuto invertire la polarità nelle argille cotte.

pezzetti dei bastoncini preparati dalle diverse argille e pur essi cotti alla stessa temperatura, si spappolarono completamente. Coll'acido cloridrico da tutte le argille si ebbe sviluppo di anidride carbonica. I cilindri anneriti conservarono completamente il loro colore.

Identici risultati si ebbero per la temperatura di 310°. Riscaldai in seguito a 350°; a questa temperatura il carbone incomincia a bruciarsi, lasciando sulla superficie annerita delle piccole macchie del colore naturale dell'argilla. I cilindri avvicinati al magnetometro non mostrarono traccia di magnetismo, e lo stesso risultato si ebbe, dopochè furono collocati nell'interno della spirale magnetizzante. Nell'acqua l'argilla di Corneto si spappolò in breve tempo; non così quella della Valle dell'Inferno, la quale dopo sei ore aveva conservato la propria forma, ma confricata fra le dita mostrò di essere ancora completamente plastica. Coll'acido cloridrico si ebbe da tutte e tre le specie di argilla sviluppo di CO_2.

Riscaldai gli oggetti fino a 380°. Con essi misi nel forno anche alcuni pezzi di bucchero provenienti da tombe di Chiusi. Raffreddato il forno, trovai che il colore nero era quasi completamente sparito sia dalla superficie degli oggetti da me anneriti, sia dalla superficie dei pezzetti di bucchero; però nell'interno della massa il carbone non era stato bruciato, come potei constatare spezzando i bastoncini anneriti. Al magnetometro tutti i cilindri si mostrarono privi di magnetismo; ma dopochè furono sottoposti all'azione magnetizzante della spirale, produssero una piccola deviazione, che variava per i diversi cilindri da 0′,2 a 0′,5. Nell'acqua l'argilla di Corneto si spappolò dopo breve tempo, e quella della Valle dell'Inferno ha bensì conservato la propria forma anche dopo 24 ore, ma cedeva alla pressione fra le dita. Anche i pezzi di bucchero furono messi nell'acqua e lasciati per più giorni, ma essi nè insudiciarono l'acqua, nè mostrarono alcuna traccia di plasticità. Coll'acido cloridrico ebbi il solito sviluppo di CO_2.

Riscaldai il forno a 420°. A questa temperatura il carbone è scomparso completamente sia dalla superficie, sia dall'interno della massa. L'argilla della Valle dell'Inferno ha perduto la sua plasticità, invece l'argilla di Corneto si spappola ancora, come se non fosse stata mai riscaldata. La intensità magnetica in tutti i cilindri è sensibile, ma nissuno produce una deviazione superiore ad 1′. Sotto l'azione del campo della solita spirale, attraverso la quale feci passare una corrente di 12 ampère, l'intensità magnetica è cresciuta notevolmente. Coll'acido cloridrico ebbi ancora il solito sviluppo di CO_2.

Anche alla temperatura di 460° l'argilla di Corneto si spappolava nell'acqua in poco tempo (alcuni minuti primi), e dovetti riscaldarla alla temperatura del rosso incipiente per ottenere una massa compatta e dura anche sotto acqua. A questa temperatura si ha ancora effervescenza coll'HCl con tutte e tre le specie d'argilla.

Riscaldai finalmente i varî cilindri esponendoli entro il forno direttamente all'azione della fiamma fino alla temperatura del rosso ciliegio incipiente (circa 800°). Il carbonato di calce si è dissociato, perchè l'argilla coll'HCl non dà più effervescenza, e l'intensità magnetica è di molto cresciuta.

Nella tabella seguente riassumo le intensità magnetiche ottenute. Nella 1ª riga sono notati secondo il numero progressivo: tre cilindri di argilla di Roma, due cilindri di una cava d'argilla di Corneto e due cilindri dell'altra cava. I cilindri corrispondenti ai nn. 1, 2, 4, 6, erano stati impastati col nero fumo. Nelle diverse colonne sono segnate le deviazioni prodotte sull'ago del magnetometro dal magnetismo indotto nei varî cilindri dal c. m. t., quando essi furono riscaldati alle temperature segnate nella 1ª colonna

	1	2	3	4	5	6	7
350°	0′,0	0′,0	0′,0	0′,0	0′,0	0′,0	0′.0
380	0′,0	0′,0	0′,0	0′,0	0′,0	0′,0	0′,0
420	0′,3	0′,5	0′,3	0′,7	0′,9	0′,9	0′,9
460	2′,5	4′,0	3′,5	11′,0	8′,0	8′,0	9′,0
800	13′,5	18′,0	16′,5	37′,0	43′,0	37′,0	34′,0

Dall'esposizione dei risultati delle mie esperienze si ricava:

1° che il carbone mescolato all'argilla incomincia a scomparire già a 350°; che a 380° è scomparso quasi completamente dalla superficie, e che a 420° è scomparso completamente anche dall'interno della massa argillosa. Anche nei pezzi di bucchero il colore scompare dalla superficie a 380°;

2° che coll'aiuto di un energico campo magnetizzante si può constatare, che è avvenuta una trasformazione chimica delle sostanze ferruginose non magnetiche in magnetiche, quando l'argilla è stata portata alla temperatura di 380°; ma la magnetizzazione dell'argilla per l'azione induttrice del campo terrestre non è sensibile prima che non sia stata raggiunta la temperatura di cottura di 420° (1);

(1) Richiamo alla mente, che qui si tratta di stabilire, a quale temperatura abbia luogo la magnetizzazione dell'argilla per potere dedurre un limite inferiore della temperatura, alla quale necessariamente devono essere stati riscaldati i buccheri. È naturale quindi, che per le mie ricerche devo adoperare lo stesso magnetometro e nelle stesse condizioni, nelle quali esaminai l'intensità dei vasi etruschi.

Per dare un'idea dell'intensità magnetica trovata in questa specie di vasi riporto qui alcuni valori, che si riferiscono ai buccheri da me esaminati nel Museo etrusco del conte E. Faina in Orvieto:

Bucchero italico	n.	382	1° 13′	Bucchero etrusco	n.	226	0° 24′
» »	»	383	1 39	»	»	229	6
» »	»	384	0 37	»	»	230	22
» »	»	385	0 49	»	»	231	27
» »	»	391	0 39	»	»	232	23
Bucchero grigio	n.	225	1 1	»	»	283	9
» etrusco		214	0 27	»	»	284	25
» »		216	0 18	»	»	290	23

3° che l'argilla della Valle dell'Inferno assai ricca di carbonato di calce non perde la sua plasticità prima di 420°; l'argilla figulina di Corneto la perde ad una temperatura un po' superiore a 500°.

Ne consegue da tutto ciò, che non è possibile ammettere, che nella fabbricazione dei buccheri siasi usato di impastare l'argilla con nero fumo o carbone triturato, e di cuocerla (senza speciali precauzioni) nelle fornaci comuni, perchè il carbone si sarebbe bruciato molto prima, che venisse raggiunta la temperatura necessaria, affinchè la pasta diventasse magnetica e perdesse la sua plasticità.

Dal fatto poi che raramente i pezzi di bucchero danno cogli acidi sviluppo di anidride carbonica, mentre le analisi fatte mostrano, che essi contengono calce in quantità discreta, si deve concludere, che la temperatura di cottura dei buccheri non è stata molto più bassa di quella, alla quale furono cotte le altre specie di vasi, perchè il carbonato di calcio si è potuto dissociare.

III. La terza ipotesi ammette, che la sostanza colorante sia stata introdotta nell'argilla dopo la foggiatura e forse anche dopo la cottura dei vasi. Secondo il Depoletti (1) e Klitsche de la Grange (2), il processo a tal uopo usato consisterebbe nella calcinazione del carbone, in mezzo al quale sarebbe stato collocato il vaso da annerire. Ecco come il Klitsche in proposito si esprime: I buccheri « sembra venissero preventivamente cotti e « quindi affumicati entro recipiente o vaso chiuso. Per la quale operazione « semplicissima ed alla portata dei più rozzi artefici servir potea un vaso « qualunque, che a metà riempito di minuzzoli o segatura di legname resi- « noso desse luogo a contenere nell'altra metà superiore le stoviglie, che « volevansi abbrunire. Cotal vaso ermeticamente otturato veniva in seguito « esposto a fortissima temperatura di fuoco, e le figuline in esso contenute « ne uscivano quindi completamente annerite; compenetrando il colore nero « l'intera grossezza del coccio ».

John (3) ha voluto in certo modo stabilire il processo, tenuto dagli antichi vasai per far penetrare e depositare il carbone nell'interno della pasta, dall'aspetto che questa presenta. Dal fatto che in molti vasi la tinta va successivamente sbiadendosi dall'esterno all'interno egli deduce, che anche la sostanza colorante sia penetrata nella massa dall'esterno all'interno, e perciò escluderebbe, che il carbone sia stato impastato nell'argilla plastica; per i vasi che presentano nella frattura un nero uniforme, egli am-

(1) *Sul modo usato a tingere di nero le stoviglie di Chiusi.* Bullettino di Corrispondenza archeologica, 1837, pag. 28.

(2) Vedi Nota citata.

(3) John Ih. Fr., *Die Malerei der Alten von ihrem Anfange bis auf die christl. Zeitrechnung.* Berlin 1836, pag. 166.

mette, che siano stati impregnati di sostanze organiche (1), e che siano stati cotti in uno spazio chiuso riempito di fumo, a cui era impedito l'accesso dell'aria.

In fondo la terza ipotesi ammette, che gli antichi vasai abbiano conosciuto il processo di calcinazione, e l'abbiano utilizzato per carburare l'argilla allo stesso modo, che al presente si carbura il ferro per ottenere l'acciaio di cementazione.

Sta il fatto, che colla calcinazione si può portare il carbone a temperature elevatissime, perchè manca il comburente, ma d'altro canto è noto, che mentre il carbone ottenuto dalle solite carbonaie si accende tra 360° e 380°, quello sottoposto a forte calcinazione esige di essere riscaldato a temperatura molto più elevata per accendersi e bruciarsi (2). Questa proprietà del carbone costituirebbe una prova contro l'ipotesi in esame, perchè, come ho fatto notare più sopra, i buccheri perdono il loro carbone alla stessa temperatura, alla quale lo perdono i vasi da me preparati col nero fumo. Tuttavia ho voluto fare una serie di ricerche allo scopo di esaminare:

1° quali sono le migliori condizioni, perchè il carbone s'infiltri, e si depositi nella massa dell'argilla;

2° se l'argilla in tal modo carburata perde il suo carbone alla temperatura di 380° od a temperatura più elevata.

Collocai nel forno diversi cilindri parte d'argilla naturale, parte cotti e parte imbevuti di olio di ulivo, e riscaldai con fiamma riducente impedendo con reti metalliche, che la fiamma potesse investire gli oggetti, e chiudendo la sortita dei prodotti della combustione dal forno. Spenta la fiamma trovai gli oggetti coperti di una pellicola di nero fumo, che col semplice soffio si staccava e lasciava pulita la superficie dell'argilla. Negli oggetti imbevuti d'olio la pellicola era lucida ed abbastanza consistente ma staccata dalla superficie dell'argilla da bolle d'aria interposte. La sostanza vegetale era uscita dalla massa. Riuscito così negativo questo tentativo, collocai in un recipiente di rame varî oggetti parte d'argilla naturale, parte d'argilla cotta e parte intonacati di bitume; li circondai di carbone ben pesto fino a riempire tutto il recipiente, che venne poi chiuso con un coperchio, e riscaldai al rosso per tutta una giornata. Esaminati in seguito gli oggetti, trovai che quelli di già prima cotti avevano conservato il loro primitivo colore, ma al microscopio si scorgeva nell'interno della loro massa qualche particella di carbone: quelli crudi presentavano una tinta grigio

(1) I. Szombathy crede, che per la cottura dei vasi neri sia necessaria la temperatura, alla quale vengono portati i mattoni, e che in quelli fosse stato messo un colore rosso, che colla fiamma fuliginosa era convertito in bruno o nero. Vedi Mittheilungen der Anthropologischen Gesellschaft in Wien. Neue Folge, Bd. V, 1885. Ho provato a riscaldare dei pezzi di bucchero con fiamma fuliginosa, ma verso i 400° il nero è sparito.

(2) Fr. Selmi, Enciclopedia di Chimica, vol. III, pag. 711.

oscura uniforme, sia alla superficie, sia nell' interno della massa per il carbone depositatovi: finalmente gli oggetti tanto crudi, che cotti, che erano stati intonacati di bitume erano perfettamente neri sia alla loro superficie, sia in tutta la loro massa.

Da ciò appare, che per ottenere l' annerimento non è sufficiente riscaldare l' argilla in uno spazio chiuso pieno di carbone, ma bisogna aggiungervi una sostanza organica, la quale possa entrare per capillarità nell' interno della massa, e lasciarvi il suo carbone quando venga carbonizzata.

Per rispondere al secondo quesito presi gli oggetti anneriti, li collocai nel recipiente di rame riempito di arena silicea, e tenendolo aperto lo riscaldai alla temperatura di 380° per tutto un giorno colle stesse precauzioni usate nelle precedenti esperienze. Essi conservarono bene il loro colore nero, mentre dei pezzi di bucchero riscaldati assieme lo perdettero completamente.

In realtà dunque il carbone infiltrato nei pori dell' argilla col metodo di carburazione, brucia a temperatura più elevata di quello, che trovasi nei buccheri.

In conclusione nissuna delle ipotesi dibattute tra gli archeologi per ispiegare l'annerimento dei buccheri regge di fronte ai risultati dell'esperienza.

Non voglio aggiungere altre ipotesi, ma solo dirò, che se un vaso di argilla di già cotto viene intonacato con del bitume, e si colloca poi in un ambiente, che abbia la temperatura di circa 300°, esso diventa alla superficie lucido e nero senza bisogno di alcuna vernice, e nell' interno della massa la tinta va sbiadendosi come nei buccheri. Con questo processo assai semplice, facilmente eseguibile anche contemporaneamente su grande quantità di vasi, l' argilla conserva le proprietà fisiche, che si riscontrano nei vasi etruschi neri.

Chimica. — *Sopra il comportamento elettrolitico di alcuni fluosali e fluossisali complessi.* Nota di A. Miolati e U. Alvisi, presentata dal Socio S. Cannizzaro.

Lo studio comparativo di numerosi composti inorganici complessi ha condotto A. Werner [1] ad ammettere, che anche quando il potere di un dato atomo di collegare altri atomi parrebbe, secondo la sua valenza, esaurito, esso può possedere ancora la proprietà di partecipare alla formazione di molecole complesse e formare nuovi collegamenti atomici ben determinati.

[1] Confronta *Zeitschr. f. anorg. Chem.*, III, 267; VIII, 153 e 189; IX, 382; XIV, 21, 28; XV, 1, 123, 243; *Vierteljahrsschrift der Naturforschenden Gesellschaft zu Zürich 1896.* Jubelband 254.

Così p. es. il cloruro platinico $PtCl_4$ (corrispondente a PtO_2 — Platino tetravalente) ha la proprietà di riunirsi a due molecole di acido cloridico o di cloruro alcalino per dare i composti ben definiti $PtCl_6H_2$ e $PtCl_6K_2$; nei quali il residuo ($PtCl_6$) funge da radicale bivalente e si comporta, tanto fisicamente quanto chimicamente, come un' unità. Si deve ammettere perciò che in esso il platino tenga riuniti tutti i sei atomi di cloro, cioè un numero maggiore di atomi che non esprima la sua valenza.

L' atomo centrale di un dato complesso può essere non solo unito ad altri atomi semplici, ma anche a gruppi atomici o a molecole sature, come l' ammoniaca, l' acqua ecc., e dare così radicali complessi la cui natura chimica e valenza varia a seconda della natura degli atomi o residui uniti all' atomo centrale. Si hanno così p. es. i composti metallammoniacali, quelli con acqua di costituzione e di cristallizzazione, i sali doppî ecc.

$$\left[Co(NH_3)_6\right]Cl_3\,;\ \left[Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\CO_3\end{matrix}\right]Cl\,;\ \left[Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\H_2O\end{matrix}\right]Cl_3\,;\ \left[Co\begin{matrix}(NH_3)_2\\(NO_2)_4\end{matrix}\right]K\,;$$

$$\left[Pt\begin{matrix}(NH_3)\\Cl_5\end{matrix}\right]K\,;\ \left[Cr(H_2O)_6\right]Cl_3\quad \text{ecc.}$$

In questi composti, gli atomi tra le parentisi quadre, formano un solo gruppo, che passa da molecola a molecola intatto senza subire alterazioni.

Il numero che esprime quanti atomi o gruppi atomici possa tenere uniti, un dato atomo, viene chiamato da Werner numero di coordinazione, il quale per un dato atomo può variare a seconda della sua valenza (atomicità, stato d' ossidazione) ed anche a seconda della natura degli elementi ad esso uniti.

Così p. es.	$[Pt(NH_3)_6]Cl_4$; $[PtCl_6]K_2$	Platino	tetravalente.	Num. di coord.			6
	$[Pt(NH_3)_4]Cl_2$; $[PtCl_4]K_2$	»	bivalente	»	»	»	4
	$[PtO_4]K_2$	»	tetravalente	»	»	»	»
	$[Fe(CN)_6]K_3$	Ferro	trivalente	»	»	»	6
	$[Fe(CN)_6]K_4$	»	bivalente	»	»	»	»

In base a concetti stereochimici e per spiegare certi casi di isomeria osservati in alcune classi di questi composti inorganici complessi, Werner ammette che nei radicali in cui l' atomo centrale ha un numero di coordinazione sei, gli atomi o gruppi atomici siano disposti nello spazio simmetricamente attorno ad esso, essi occuperebbero cioè i vertici di un ottaedro regolare il cui centro sarebbe occupato dall' atomo fondamentale. (*Numero di coordinazione nello spazio*).

A questa classe di composti ne corrisponde una seconda, in cui il numero di coordinazione sarebbe quattro, e nei quali tanto l' atomo centrale quanto i quattro altri atomi o gruppi sarebbero disposti in uno stesso piano. (*Numero di coordinazione nel piano*).

Per gli atomi a volume atomico piccolo quali il boro, il carbonio, l'azoto, Werner ammette un numero di coordinazione nello spazio eguale a quattro ed un numero di coordinazione nel piano eguale a tre.

Per il Werner il numero massimo di gruppi o di atomi che un dato elemento può collegare, sarebbe più che altro una questione di spazio. Esso ammette però che sei sia il massimo numero di gruppi o atomi che un determinato elemento possa riunire uniformemente attorno a sè. È questo un concetto che il Werner cerca sempre di porre in rilievo, e quando qualche fatto parrebbe ad esso contrario, egli cerca con opportune ipotesi secondarie di porre il fatto in accordo al concetto principale.

Così egli fa per i solfati che cristallizzano con sette molecole d'acqua $Me\,SO_4 + 7\,H_2O$, per i cloruri di cromo e cesio preparati da Wells e Boltwood ed anche ultimamente per il composto $Cr\,(NH_3)_2\,(H_2O)_2\,(SCN)_3$ di natura neutra, non jonizzabile, in cui ammette, che una doppia molecola d'acqua occupi un sol posto.

È fuori di dubbio che i concetti di Werner sono oltremodo seducenti, proficui e capaci probabilmente di ulteriore sviluppo: essi si accordano con numerosissimi fatti, e li coordinano in un modo geniale.

Ma essi, come tutte le nostre ipotesi, devonsi considerare come una rappresentazione comoda di un determinato numero di fatti, non come la verità assoluta e perciò devonsi discutere, rilevare e studiare le contradizioni coi fatti sperimentali, le quali sono sempre della massima importanza quando si voglia giudicare della vitalità di un'ipotesi.

È per questo che, sebbene uno di noi abbia cercato, assieme al Werner, di portare un contributo sperimentale a favore delle ipotesi su esposte [1], ci è sembrato opportuno di rivolgere la nostra attenzione anche su quei fatti che non sembrano accordarsi con quelle.

Difatti se noi consideriamo un po' i sali complessi fluorurati di alcuni elementi, troviamo un numero abbastanza notevole di casi, nei quali l'atomo fondamentale, che fa parte del gruppo negativo, trovasi unito a più di sei altri atomi.

Senza voler dare un elenco completo di tali composti, citiamo i seguenti

$(Mo\,O_2\,Fl_5)\,(NH_4)_3$; $(Ur\,O_2\,Fl_5)\,K_3$; $(Ur\,O_2\,Fl_5)\,(NH_4)_3$
$(Nb\,O\,Fl_6)\,K_3$; $(Nb\,O\,Fl_6)\,(NH_4)_3$; $Si\,Fl_7\,(NH_4)_3$; $Ti\,Fl_7\,(NH_4)_3$;
$Zr\,Fl_7\,(NH_4)_3$; $Zr\,Fl_7\,K_3$; $Ta\,Fl_7\,K_2$; $Ta\,Fl_7\,Na_2 + H_2\,O$;
$Ta\,Fl_8\,Na_3$; $Ta\,Fl_7\,(NH_4)_2$; $(Ta\,O\,Fl_6)\,(NH_4)_3$; ecc.

In questi composti il gruppo negativo (aloico) è composto di un atomo centrale unito a più di sei atomi (fluoro, o fluoro e ossigeno), cosicchè si dovrebbe ammettere per quelli un numero di coordinazione superiore a sei (sette od otto).

[1] Gazz. Chim. Ital. 1893, II, 140; 1894, II, 408; 1897, I, 299.

Era nostra intenzione di studiare la conducibilità elettrica dei composti suddetti, ma ci siamo dovuti limitare a farlo solamente per alcuni di essi a causa della scarsità di mezzi di cui disponevamo. La conducibilità elettrica doveva dimostrarci se il sale in soluzione acquosa si scindeva nettamente nel gruppo negativo e nei gruppi positivi; in caso affermativo si doveva allora ammettere che l' atomo centrale del gruppo negativo trovavasi stabilmente unito ad un numero d'atomi maggiore di sei. Naturalmente questo potevasi conchiudere solamente, quando i composti da studiare non erano scomposti idroliticamente dall'acqua. Tra i pochi composti che ci fu possibile studiare, i fluossiuranati hanno dato risultati non eccepibili, gli altri sono scomposti dall' acqua, poichè l'aumento della conducibilità colla diluizione è molto più grande di quello che non si debba aspettare per composti che vengono dall' acqua normalmente dissociati.

I. $^1/_3\,Mo\,O_2\,Fl_2,3\,(NH_4)\,Fl = {}^1/_3\,(Mo\,O_2\,Fl_5)\,(NH_4)_3$ (1)

$v =$	32	64	128	256
$\mu =$	107.5	117.9	133.4	143.2

μ è la media di tre determinazioni fatte con sostanze di preparazioni diverse.

Il sale è dissociato idroliticamente.

II. $^1/_3\,(NH_4)_3\,Si\,Fl_7$

$v =$	32	64	128	256	512
$\mu =$	114.5	124.0	135.8	157.8	200.5

Il sale è pure dissociato idroliticamente.

III. $^1/_3\,(Ur\,O_2\,Fl_5)\,K_3$ (2)

v	μ_1	μ_2	μ_3
32	97.53	97.81	97.67
64	104.8	104.8	104.8
128	109.5	109.7	109 6
256	115.0	115.2	115.1
512	119.0	119.4	119.2
1024	127.3	127.3	127.3

$\Delta_{1024-32} = 29.6 \qquad \mu\infty = 133.5$

(1) *Analisi:* 0,4515 gr. di sale, calcinati, diedero 0,2325 gr. di $Mo\,O_3$ ossia 34,33 %; 0,8660 gr. di sale diedero come residuo della calcinazione 0,4520 gr. di $Mo\,O_3$ ossia 34,80 %. Calcolato 34,66 %.

(2) *Analisi:* 1,7178 gr. di sale, diedero 1,5606 gr. di una mescolanza di uranato potassico e di fluoruro potassico. $Ur\,O_4\,K_2 + K\,Fl$, ossia 90,85 % di residuo. Calcolato = 90,91 %.

IV. $^1/_3 (\overline{Ur\ O_2\ Fl_5})\ (NH_4)_3$

v	μ_1	μ_2	μ
32	97.23	96.75	96.99
64	104.4	103.5	104.0
128	109.7	109.5	109.6
256	115.4	115.8	115.6
512	119.0	119.6	119.3
1024	126.1	126.0	126.1

$\Delta_{1024-32} = 29.1$ $\quad \mu\infty = 133.1$

Come si vede chiaramente dalle differenze delle rispettive conducibilità a $v = 1024$ e $v = 32$, i due fluossiuranati, si dissociano in soluzione acquosa normalmente; il potassico p. es. secondo lo schema

$$(\overline{Ur\ O_2\ Fl_5})''' + \overset{+}{K} + \overset{+}{K} + \overset{+}{K}$$

La conducibilità massima dei due composti, fu calcolata per mezzo di una tabella data da G. Bredig (1); dai valori ottenuti si può calcolare la velocità d'emigrazione dell'anione trivalente $(Ur\ O_2\ Fl_5)'''$, che risulta in media eguale a 62,8.

Il comportamento dei due fluossiuranati conduce ad ammettere che l'uranio del gruppo acido tenga uniti stabilmente più di sei atomi, cioè un numero maggiore di quello che il Werner ammise come limite massimo.

Con questo solo risultato non crediamo di poter infirmare assolutamente le ipotesi svolte da Werner nei suoi lavori, però crediamo di poter attribuire anche a questo solo risultato un certo valore, perchè mostra nettamente quanto sia inopportuno di dare una forma troppo dogmatica a certe ipotesi.

Anche qui si potrebbe ammettere per stare in accordo coll'ipotesi del Werner che nell'anione $(Ur\ O_2\ Fl_5)$ due atomi fungessero come un solo gruppo, come il Werner ha fatto per le due molecole d'acqua nel composto sopracitato. Però crediamo una simile ipotesi troppo arbitraria, e preferiamo ammettere che un atomo possa tenere uniti per formare un residuo stabile, anche più di sei atomi.

Questa piccola ricerca fu fatta già da parecchio tempo e non mai pubblicata nella speranza di poterla completare collo studio dei composti di niobio, zinconio, e tantalio sopracitati. Siccome però non siamo ancora in grado di poterlo fare, così ci siamo dovuti limitare a pubblicare questa breve

(1) *Zeitschr. f. phys. Chemie*, XIII, 198.

Nota. Avevamo studiato anche il comportamento di altri fluosali, ottenuti o come prodotti intermedî o preparati per confronto; quali $Ti\,Fl_6\,(NH_4)_2$; $Mo\,O_2\,Fl_3\,(NH_4)$; $Mo\,O_2\,Fl_4\,(NH_4)_2$; $Mo\,O_2\,Fl_4\,K_2$; $WO_2\,Fl_4\,K_2$; ma i risultati delle determinazioni di conducibilità elettrica dimostrano che l'acqua li decompone più o meno notevolmente, di modo che i numeri ottenuti hanno poco valore.

P. B.

INDICE DEL VOLUME VI, SERIE 5ª. — RENDICONTI

1897 — 2° Semestre.

INDICE PER AUTORI

A

Alvisi. V. *Miolati.*

Ampola e Rimatori. « Sul comportamento crioscopico dell'ortonitrofenol ». 31.

Angeli. « Sull'azione dell'acido nitroso sopra la canforossima ». 26.

Arzelà. « Sull'integrazione per serie ». 246; 290.

Ascoli. « Sui magneti Jamin ». 61.

— « Sul fattore smagnetizzante nei fasci e nei cilindri di ferro ». 129.

B

Balbiano. « Sulla costituzione dell'acido canforico ». 3.

Banal. « Sugli spazi a curvatura costante ». 324; 357.

Berzolari. « Un'osservazione sull'estensione dei teoremi di Eulero e Meusnier agli iperspazi ». 246; 283.

Betocchi. Presenta il volume degli Atti del 3° Congresso internazionale degli architetti, tenuto a Parigi. 280.

Blaserna (Segretario). Dà conto della corrispondenza relativa al cambio degli Atti. 280; 350.

— Comunica le lettere di ringraziamento dei Soci di nomina recente. 278.

Blaserna (Segretario). Presenta le pubblicazioni dei Soci: *Boussinesq.* 278; *Cocchi.* 350; *Fergola.* 278; *Pincherle.* 350; *Riccò, Roiti.* 278; *Schiaparelli.* 350; *Taramelli, Todaro.* 278. — e dei signori: *Ball.* 278; *Bashforth, Blasius.* 350; *Doneux, Le Jolis.* 278.

— Presenta il volume 7° delle *Opere complete* di Christiaan Huygens, il vol. 2° delle opere di G. Lejeune-Dirichlet, il 1° volume delle opere di J. Couch Adams, e una Commemorazione del Socio straniero *Daubrée.* 279.

— Presenta due volumi pubblicati dalle Università di Upsala e di Lund, in occasione del 25° anniversario dell'assunzione al trono del Re Oscar II. 350.

— « Osservazioni relative al nuovo Osservatorio ed alla Stazione alpina sul Monte Rosa, ed ai lavori che si faranno in Sicilia per la misura della gravità ». 280.

Brioschi. Annuncio della sua morte e sua commemorazione. 353.

Brizi. « Etiologia della *Malsania* del *Corylus Avellana* L. ». 227.

Buscalioni. « Osservazioni sul *Phillosiphon Arisari* ». 46.

— Sull'albume e sul sospensore dei *Lupinus* ». 269.

C

Calandruccio. V. *Grassi.*

Campetti. « Sull'azione scaricatrice dell'aria che è stata attraversata dai raggi X ». 43.

Cantone e Michelucci. « Influenza della trazione sulla torsione ». 191.

Cantoni G. Annuncio della sua morte. 57.

Carrara e Rossi. « Sopra l'energia di alcune basi a funzione mista ». 152.

— « Conducibilità elettrica di alcune basi a funzione mista e dei loro cloridrati ». 208.

— « Catalisi dell'acetato di metile per mezzo dei sali di alcune basi a funzione mista ». 219.

Cattaneo. « Sul coefficiente di temperatura delle soluzioni di sali in mescolanze di alcool ed etere ». 89.

D

Darwin. È eletto Socio straniero. 216. — Ringrazia. 278.

De Angelis d'Ossat. « I dintorni di Rapolano (Siena) ». 113.

Di Boscogrande. « Sopra alcuni derivati del guaiacol ». 33.

— « Due nuovi derivati del guaiacol ». 269; 306.

Dini. « Una applicazione notevole della teoria dei residui nelle funzioni di variabili complesse ». 311.

Dutto. « Sulle leggi delle scosse muscolari. Precedenti storici ». 81.

— « Sulle leggi delle scosse muscolari. Nuove ricerche ». 100.

F

Fano. È eletto Corrispondente. 216. — Ringrazia. 278.

Folgheraiter. « La magnetizzazione dell'argilla colla cottura, in relazione colle ipotesi sulla fabbricazione del vasellame nero etrusco ». 368.

G

Galeotti. V. *Lustig.*

Gaudry. È eletto Socio straniero. 216. — Ringrazia. 278.

Grassi. È eletto Socio nazionale. 216.

Id. e Calandruccio. « Ulteriori ricerche sulle metamorfosi dei Murenoidi ». 43.

Guglielmo. « Sulla velocità molecolare dei liquidi e sulle sue variazioni per effetto della pressione ». 254.

— Intorno ad un modo di diminuire notevolmente lo spazio nocivo nei termometri ad aria ». 292.

— « Intorno ad alcune nuove forme di pompe di Sprengel e ad alcune forme semplici di tubi Röntgen ». 324.

H

Heidenhain. Annuncio della sua morte. 278.

Helmert. È eletto Socio straniero. 216. — Ringrazia. 278.

K

Kronecker. È eletto Socio straniero. 216. — Ringrazia. 278.

L

Lo Monaco. « Sulla formula di costituzione dell'ossisantonina ». 107.

Id. e Oddo. « Azione fisiologica dei cloridrati di dicanfanazina, dicanfanessanazina e canferammina ». 147.

Loria. « Evangelista Torricelli e la prima rettificazione di una curva ». 318.

Lustig. « Risultati delle ricerche fatte in India sulla vaccinazione preventiva contro la peste bubbonica e sulla sieroterapia ». 232.

Id. e Galeotti. « Sulla possibile trasmissione per eredità o per allattamento della immunità acquisita verso la peste bubbonica ». 238.

M

Magnanini e Malagnini. « Sopra la conducibilità termica dei vapori rossi ». 22.

Majorana. « Sulle cariche elettrostatiche generate dai raggi catodici ». 16.

— « Sulla velocità dei raggi catodici ». 66.

— « Sulla riproduzione del diamante ». 141.

Malagnini. V. *Magnanini*.

Mazzotto. « Sulla doppia rifrazione elettrica del legno ». 22; 73.

— « La relazione di Maxwell fra le costanti elettriche del legno di abete ». 95.

— « Sulla conduttività elettrica del legno d'abete ». 134.

Medolaghi. « Sopra alcuni invarianti puntuali delle equazioni alle derivate parziali del secondo ordine ». 247.

— « Nuove ricerche sopra alcune invarianti puntuali delle equazioni alle derivate parziali del secondo ordine ». 313.

Messedaglia. « Commemorazione del Presidente Brioschi ». 353.

Michelucci. V. *Cantone*.

Millosevich E. « Osservazioni della cometa Perrine (ottobre 16) ». 244.

— « Osservazioni degli ultimi pianetini scoperti fra Marte e Giove ». 311.

Millosevich F. « Studio cristallografico di alcuni derivati del pirrodiazolo ». 337.

Miolati. « Preparazione del bicarbonato di carbonatotetramincobalto ». 344.

Id. e Alvisi. « Sopra il comportamento elettrolitico di alcuni fluosali e fluossisali complessi ». 347; 376.

Mosso Presenta una sua pubblicazione. 279.

— « Notizie sulla costruzione del nuovo Osservatorio e della stazione alpina sul Monte Rosa ». 279.

N

Nasini. « Sopra alcune recenti leggi riguardanti il volume molecolare dei liquidi ». 175; 199.

O

Oddo. V. *Lo Monaco*.

P

Palazzo. « Risultati delle determinazioni magnetiche in Sicilia, e cenni sulle perturbazioni nelle isole vulcaniche e nei dintorni dell'Etna ». 331.

Peglion. « L'*Exobasidium vitis* ». 35.

— « Marciume radicale delle piantine di Tabacco, causato dalla *Thielavia basicola* Zopf. ». 52.

— « Sopra un nuovo blastomicete, parassita del frutto del Nocciuolo ». 276.

R

Reina. « Sulla teoria delle proiezioni quantitative ». 12.

Reye. È eletto Socio straniero. 216. — Ringrazia. 278.

Righi. « Sulla penetrazione delle onde elettriche nello spazio racchiuso da una lamina metallica ». 59.

— « Nuovo indicatore di onde elettriche ». 245.

Rimatori. V. *Ampola*.

Ròiti. « Se i raggi X esistano già nel fascio catodico che li produce ». 123.

Rossi. V. *Carrara*.

S

Schmiedeberg. È eletto Socio straniero. 216. — Ringrazia. 278.

Schoenflies. « Sur les nombres transfinis de Mr. Veronese ». 318; 362.

Segre. « Su alcuni punti singolari delle curve algebriche, e sulla linea parabolica di una superficie ». 168.

Sella. « Ricerche sull'azione delle radiazioni attive sulla natura della scarica ». 184.

Silvestri. « La *Scolopendra cingulata* Latr., è ovipara ». 56

Steenstrup. Annuncio della sua morte. 57.

Straneo. « Sulla conducibilità termica del ghiaccio ». 262; 299.

T

Tacchini. « Sulle macchie, facole e protuberanze solari osservate al R. Osservatorio del Collegio Romano nel 2° e 3° trimestre del 1897 ». 241.

— « Il registratore sismico a doppia velocità in occasione del terremoto delle Marche del 21 settembre 1897 ». 243.

— « Sulle Leonidi osservate nel mese di novembre 1897 ». 309.

— « Sulla distribuzione in latitudine dei fenomeni solari osservati al R. Osservatorio del Collegio Romano durante il 2° e 3° trimestre del 1897 ». 310.

V

Veronese. — « Sul postulato della continuità ». 161.

W

Weber. È eletto Socio straniero. 216. — Ringrazia. 278.

Z

Zunino. « Azione della potassa sull'epicloridrina in presenza degli alcooli ». 348.

INDICE DELLE MATERIE

A

Astronomia. Osservazioni della cometa Perrine (ottobre 16). *E. Millosevich.* 244.
— Osservazioni degli ultimi pianetini scoperti fra Marte e Giove. *Id.* 311.
— Sulle macchie, facole e protuberanze solari osservate al R. Osservatorio del Collegio Romano nel 2° e 3° trimestre del 1897. *P. Tacchini.* 241.
— Sulle Leonidi osservate nel mese di novembre 1897. *Id.* 309.
— Sulla distribuzione in latitudine dei fenomeni solari osservati al R. Osservatorio del Collegio Romano, durante il 2° e 3° trimestre del 1897. *Id.* 310.

B

Botanica. Osservazioni sul Phyllosiphon Arisari. *L. Buscalioni.* 46.

C

Chimica. Sull'azione dell'acido nitroso sopra la canforossima. *D. Angeli.* 26.
— Sulla costituzione dell'acido canforico. *L. Balbiano.* 3.
— Sopra alcuni derivati del guaiacol. *S. di Boscogrande.* 33.
— Due nuovi derivati del guaiacol. *Id.* 269; 306.
— Sulla formula di costituzione dell'ossisantonina. *D. Lo Monaco.* 107.
— Azione fisiologica dei cloridrati di dicanfanazina, dicanfanessanazina e canferammina. *Id.* e *G. Oddo.* 147.
— Preparazione del bicarbonato di carbonatotetramincobalto. *A. Miolati.* 344.
Chimica. Sopra il comportamento elettrolitico di alcuni fluosali e fluossisali complessi. *Id.* e *U. Alvisi.* 347; 376.
— Azione della potassa sull'epicloridrina in presenza degli alcooli. *V. Zunino.* 348.
Chimica-Fisica. Sopra l'energia di alcune basi a funzione mista. *G. Carrara* e *U. Rossi.* 152.
— Conducibilità elettrica di alcune basi a funzione mista e dei loro cloridrati. *Id. Id.* 208.
— Catalisi dell'acetato di metile per mezzo dei sali di alcune basi a funzione mista. *Id. Id.* 219.
— Sopra la conducibilità termica dei vapori rossi. *G. Magnanini* e *G. Malagnini.* 22.
— Sopra alcune recenti leggi riguardanti il volume molecolare dei liquidi. *R. Nasini.* 175; 199.
Commemorazione del Presidente *Brioschi.* 353.
Concorsi a premi. Elenco dei lavori presentati per concorrere al premio *Santoro* pel 1896. 39.
Corrispondenza relativa al cambio degli Atti. 39; 86; 159; 216.
Cristallografia. Studio cristallografico di alcuni derivati del pirrodiazolo. *F. Millosevich.* 337.

E

Elezioni di Soci dell'Accademia. 216.

F

Fisica. Sui magneti Jamin. *M. Ascoli.* 61.
— Sul fattore smagnetizzante nei fasci e nei cilindri di ferro. *Id.* 129.

Fisica. Sull'azione scaricatrice dell'aria che è stata attraversata dai raggi X. *A. Campetti.* 43.
— Influenza della trazione sulla torsione. *M. Cantone* ed *E. Michelucci.* 191.
— Sul coefficiente di temperatura delle soluzioni di sali in mescolanze di alcool ed etere. *C. Cattaneo.* 89.
— La magnetizzazione dell'argilla colla cottura, in relazione colle ipotesi sulla fabbricazione del vasellame nero etrusco. *G. Folgheraiter.* 368.
— Sulla velocità molecolare dei liquidi e sulle sue variazioni per effetto della pressione. *C. Guglielmo.* 254.
— Intorno ad un modo di diminuire notevolmente lo spazio nocivo nei termometri ad aria. *Id.* 292.
— Intorno ad alcune nuove forme di pompe di Sprengel e ad alcune forme semplici di tubi Röntgen. *Id.* 324.
— Sulle cariche elettrostatiche generate dai raggi catodici. *Q. Majorana.* 16.
— Sulla velocità dei raggi catodici. *Id.* 66.
— Sulla riproduzione del diamante. *Id.* 141.
— Sulla doppia rifrazione elettrica del legno. *D. Mazzotto.* 22; 73.
— La relazione di Maxwell fra le costanti elettriche del legno di abete. *Id.* 95.
— Sulla conduttività elettrica del legno d'abete. *Id.* 134.
— Sulla penetrazione delle onde elettriche nello spazio racchiuso da una lamina metallica. *A. Righi.* 59.
— Nuovo indicatore di onde elettriche. *Id.* 245.
— Se i raggi X esistano già nel fascio catodico che li produce. *A. Róiti.* 123.
— Ricerche sull'azione delle radiazioni attive sulla natura della scarica. *A. Sella.* 184.
— Sulla conducibilità termica del ghiaccio. *P. Straneo.* 262; 299.
Fisica terrestre. Osservazioni relative al nuovo Osservatorio ed alla stazione alpina sul Monte Rosa, ed ai lavori che si faranno in Sicilia per la misura della gravità. *P. Blaserna.* 280.
Fisica terrestre. Notizie sulla costruzione del nuovo Osservatorio e della stazione alpina sul Monte Rosa. *A. Mosso.* 279.
— Risultati delle determinazioni magnetiche in Sicilia, e cenni sulle perturbazioni nelle isole vulcaniche e nei dintorni dell'Etna. *L. Palazzo.* 331.
— Il registratore sismico a doppia velocità in occasione del terremoto delle Marche del 21 settembre 1897. *P. Tacchini.* 243.
Fisiologia. Sulle leggi delle scosse muscolari. Precedenti storici. *U. Dutto.* 81.
— Sulle leggi delle scosse muscolari. Nuove ricerche. *Id.* 100.

G

Geologia. I dintorni di Rapolano (Siena) *G. De Angelis d'Ossat.* 113.

I

Istologia vegetale. Sull'albume e sul sospensore dei Lupinus. *L. Buscalioni.* 269.

M

Matematica. Sull'integrazione per serie *C. Arzelà.* 246; 290.
— Sugli spazî a curvatura costante. *R. Banal.* 324; 357.
— Un'osservazione sull'estensione dei teoremi di Eulero e Meusnier agli iperspazi. *L. Berzolari.* 246; 283.
— Una applicazione notevole della teoria dei residui nelle funzioni di variabili complesse. *U. Dini.* 311.
— Evangelista Torricelli e la prima rettificazione di una curva. *G. Loria.* 318.
— Sopra alcuni invarianti puntuali delle equazioni alle derivate parziali del secondo ordine. *P. Medolaghi.* 247.
— Nuove ricerche sopra alcuni invarianti puntuali delle equazioni alle derivate parziali del secondo ordine. *Id.* 313.

Matematica. Sulla teoria delle proiezioni quantitative. *V. Reina.* 12.

— Sur les nombres transfinis de Mr. Veronese. *A. Schoenflies.* 318; 362.

— Su alcuni punti singolari delle curve algebriche, e sulla linea parabolica di una superficie. *C. Segre.* 168.

— Sul postulato della continuità. *G. Veronese.* 161.

N

Necrologie. Annuncio della morte dei Soci: *Cantoni G., Steenstrup.* 57; *Heidenhain* 278; *Brioschi.* 353.

P

Patologia. Risultati delle ricerche fatte in India sulla vaccinazione preventiva contro la peste bubbonica e sulla sieroterapia. *A. Lustig.* 232.

Patologia. Sulla possibile trasmissione per eredità o per allattamento della immunità acquisita verso la peste bubbonica. *Id.* e *G. Galeotti.* 238.

Patologia vegetale. Istologia della Malsania del Corylus Avellana L. *U. Brizi.* 227.

— L'Exobasidium vitis. *V. Peglion.* 35.

— Marciume radicale delle piantine di tabacco, causato dalla Thielavia basicola Zopf. *Id.* 52.

— Sopra un nuovo blastomicete, parassita del frutto del nocciolo. *Id.* 276.

Z

Zoologia. Ulteriori ricerche sulle metamorfosi dei Murenoidi. *G. B. Grassi* e *S. Calandruccio.* 43.

— La Scolopendra cingulata Latr. è ovipara. *F. Silvestri.* 56.